



PCT

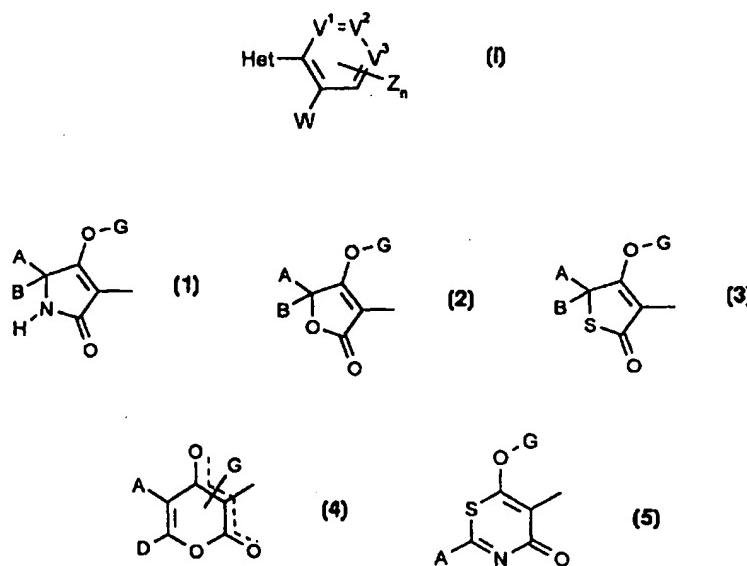
WELTOORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ :	A2	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/43275 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 20. November 1997 (20.11.97)
C07D 401/04, A01N 43/40, C07D 405/04, 409/04, 417/04, C07F 9/6558, C07D 213/55, 213/56, 213/57		
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/02183		[DE/DE]; Gerstenkamp 19, D-51061 Köln (DE). DAHMEN, Peter [DE/DE]; Altebrückestrasse 63, D-41470 Neuss (DE). DOLLINGER, Markus [DE/DE]; Burscheiderstrasse 154b, D-51381 Leverkusen (DE). GALLENKAMP, Bernd [DE/DE]; Paul-Ehrlich-Strasse 13, D-42113 Wuppertal (DE).
(22) Internationales Anmeldedatum: 28. April 1997 (28.04.97)		
(30) Prioritätsdaten: 196 18 831.8 10. Mai 1996 (10.05.96) DE 196 51 841.5 13. December 1996 (13.12.96) DE		(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).
(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT (DE/DE); D-51368 Leverkusen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AU, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, HU, IL, JP, KR, KZ, LK, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SK, TR, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
(72) Erfinder; und		Veröffentlicht
(75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): LIEB, Folker [DE/DE]; Alfred-Kubin-Strasse 1, D-51375 Leverkusen (DE). HAGEMANN, Hermann [DE/DE]; Kandinskystrasse 52, D-51375 Leverkusen (DE). WIDDIG, Amo [DE/DE]; Eifgenstrasse 8, D-51519 Odenthal (DE). RUTHER, Michael [DE/DE]; Grabenstrasse 23, D-40789 Monheim (DE). FISCHER, Reiner [DE/DE]; Nelly-Sachs-Strasse 23, D-40789 Monheim (DE). BRETSCHNEIDER, Thomas [DE/DE]; Talstrasse 29b, D-53797 Lohmar (DE). ERDELEN, Christoph [DE/DE]; Unterbücherhof 15, D-42799 Leichlingen (DE). WACHENDORFF-NEUMANN, Ulrike [DE/DE]; Oberer Markenweg 85, D-56566 Neuwied (DE). GRAFF, Alan	<i>Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.</i>	

(54) Title: NEW SUBSTITUTED PYRIDYL KETO ENOLS

(54) Bezeichnung: NEUE SUBSTITUIERTE PYRIDYLKETOENOLE



(57) Abstract

The invention pertains to new pyridyl-substituted cyclic keto enols of formula (1), wherein V¹, V² or V³ is nitrogen, Het is one of the groups (1), (2), (3), (4) or (5), and A, B, G, W, Z and z are as indicated in the description. The invention also pertains to several methods and intermediates for their preparation as well as their use as pesticides and herbicides.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft neue pyridylsubstituierte cyclische Ketoenoole der Formel (I), in welcher V¹, V² oder V³ für Stickstoff steht, Het für eine der Gruppen (1), (2), (3), (4) oder (5) steht, A, B, G, W, Z und z die in der Beschreibung angegebene Bedeutung haben, mehrere Verfahren und Zwischenprodukte zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel und Herbizide.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Ireland	MR	Mauritanien	U	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CII	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		

Neue substituierte Pyridylketoenole

Die Erfindung betrifft neue pyridylsubstituierte cyclische Ketoeno^{le}, mehrere Verfahren und Zwischenprodukte zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel und Herbizide.

Bisher wurden keine pyridylsubstituierten heterocyclischen Ketoeno^{le} beschrieben. Bekannt ist lediglich, daß bestimmte phenylsubstituierte cyclische Ketoeno^{le} als Insektizide, Akarizide und/oder Herbizide wirksam sind.

10 Bekannt mit herbizider, insektizider oder akarizider Wirkung sind unsubstituierte, bicyclische 3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dion-Derivate (EP-A-355 599 und EP-A-415 211) sowie substituierte monocyclische 3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dion-Derivate (EP-A-377 893 und EP-A-442 077).

15 Weiterhin bekannt sind polycyclische 3-Arylpvrrolidin-2,4-dion-Derivate (EP-A-442 073) sowie 1H-Arylpvrrolidin-dion-Derivate (EP-A-456 063, EP-A-521 334, EP-A-596 298, EP-A-613 884, EP-A-613 885, DE 44 40 594, WO 94/01 997, WO 95/01 358, WO 95/20 572, EP-A-668 267 und WO 95/26 954).

20 Es ist bekannt, daß bestimmte substituierte Δ^3 -Dihydrofuran-2-on-Derivate herbizide Eigenschaften besitzen (vgl. DE-A-4 014 420). Die Synthese der als Ausgangsverbindungen verwendeten Tetrosäurederivate (wie z.B. 3-(2-Methyl-phenyl)-4-hydroxy-5-(4-fluorphenyl)- Δ^3 -dihydrofuranon-(2)) ist ebenfalls in DE-A-4 014 420 beschrieben. Weiterhin sind 3-Aryl- Δ^3 -dihydrofuranon-Derivate mit herbiziden, akariziden und insektiziden Eigenschaften aus EP-A-528 156 und EP-A-0 647 637 bekannt. Auch 3-Aryl- Δ^3 -dihydrothiophen-on-Derivate sind bekannt (WO 95/26 345).

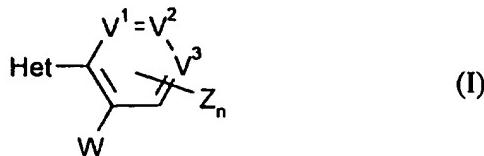
Im Phenylring substituierte Phenyl-pyron-Derivate mit herbiziden, akariziden und insektiziden Eigenschaften sind in EP-A-588 137 beschrieben.

Im Phenylring substituierte 5-Phenyl-1,3-thiazin-Derivate mit herbizider, akarizider und insektizider Wirkung sind in WO 94/ 14 785 beschrieben.

Die herbizide, akarizide und insektizide Wirksamkeit und/oder Wirkungsbreite, und die Pflanzenverträglichkeit dieser Verbindungen, insbesondere gegenüber Kulturpflanzen, ist jedoch nicht immer ausreichend.

Es wurden nun neue Verbindungen der Formel (I)

5



gefunden,

in welcher

- A) V^1 für Stickstoff steht und
 V^2 für CH oder C-Z steht und
10 V^3 für CY steht oder
- B) V^1 für CX steht und
 V^2 für Stickstoff steht und
 V^3 für CY steht oder
- C) V^1 für CX steht und
15 V^2 für CH oder C-Z steht und
 V^3 für Stickstoff steht

und in welcher

- W für Wasserstoff, Cyano, Nitro, Halogen, Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkoxy,
Alkylthio, Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Halogenalkenyloxy oder jeweils
20 gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Phenoxy, Phenylthio, Phenylalkoxy
oder Phenylalkylthio steht,
- X für Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkoxy, Alkylthio,
Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Halogenalkenyloxy, Cyano, Nitro oder

- 3 -

jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Phenoxy, Phenylthio, Phenylalkyloxy oder Phenylalkylthio steht,

Y für Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro steht,

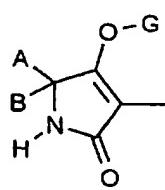
5 Z für Halogen, Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Hydroxy, Cyano, Nitro oder jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenoxy, Phenylthio, 5- oder 6-gliedriges Hetaryloxy, 5- oder 6-gliedriges Hetarylthio, Phenylalkyloxy oder Phenylalkylthio steht, oder

10 Y und Z gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, für einen gegebenenfalls substituierten und gegebenenfalls durch Heteroatome unterbrochenen Cyclus stehen, wobei in diesem Fall n für 1 steht, oder

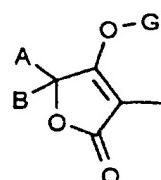
15 W und Z gemeinsam mit den unmittelbar benachbarten Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen gegebenenfalls substituierten und gegebenenfalls durch Heteroatome unterbrochenen Cyclus stehen, wobei in diesem Fall n für 1 steht,

n für 0, 1 oder in den Fällen A) und C) auch für 2 steht, wobei für n = 2 die Substituenten Z gleich oder verschieden sein können,

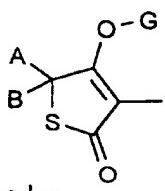
Het für eine der Gruppen



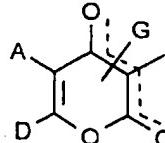
(1).



(2).



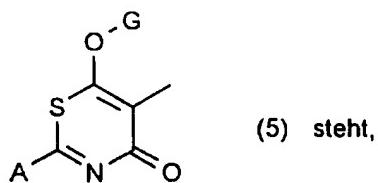
(3).



(4).

20

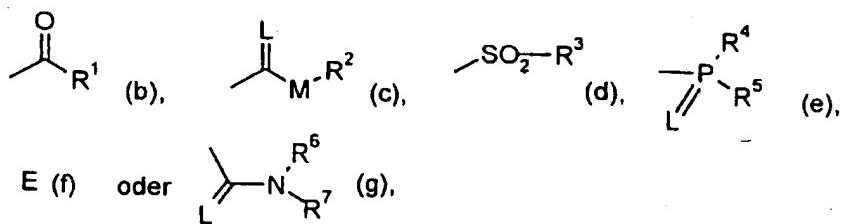
oder



worin

- A für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Polyalkoxyalkyl oder Alkylthioalkyl, für jeweils gesättigtes oder ungesättigtes und gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl oder Heterocyclus oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Aryl, Arylalkyl oder Hetaryl steht,
- 10 B für Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxyalkyl steht, oder
- A und B gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind für einen gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls substituierten Carbocyclus oder Heterocyclus stehen,
- 15 D für Wasserstoff oder für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkoxyalkyl, Polyalkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, gesättigtes oder ungesättigtes Cycloalkyl, gesättigtes oder ungesättigtes Heterocyclus, Arylalkyl, Aryl, Hetarylalkyl oder Hetaryl steht oder
- 20 A und D gemeinsam mit den Atomen an die sie gebunden sind für einen jeweils gegebenenfalls substituierten Carbocyclus oder Heterocyclus stehen,
- G für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen

- 5 -



steht,

worin

E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,

5 L für Sauerstoff oder Schwefel steht,

M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

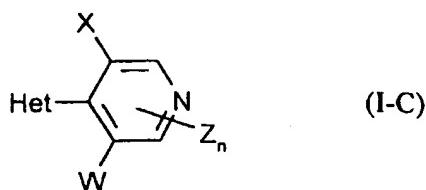
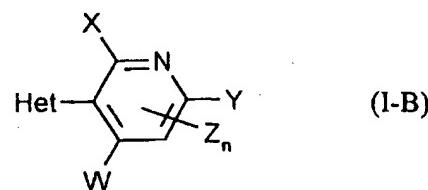
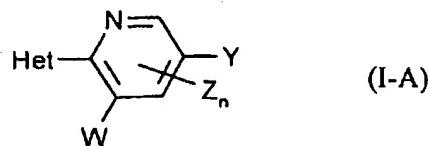
10 R¹ für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl oder Polyalkoxyalkyl oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Alkyl oder Alkoxy substituiertes Cycloalkyl oder Heterocyclyl oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Phenylalkyl, Hetaryl, Phenoxyalkyl oder Hetaryloxyalkyl steht,15 R² für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl oder Polyalkoxyalkyl oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, Phenyl oder Benzyl steht,20 R³, R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylamino, Dialkylamino, Alkylthio, Alkenylthio oder Cycloalkylthio oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Benzyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen,R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Benzyl stehen, oder gemeinsam mit dem N-Atom, an das

sie gebunden sind, einen gegebenenfalls Sauerstoff oder Schwefel enthaltenden und gegebenenfalls substituierten Cyclus bilden.

Die Verbindungen der Formel (I) können, auch in Abhängigkeit von der Art der Substituenten, als geometrische und/oder optische Isomere oder Isomerengemische, 5 in unterschiedlicher Zusammensetzung vorliegen, die gegebenenfalls in üblicher Art und Weise getrennt werden können. Sowohl die reinen Isomeren als auch die Isomerengemische, deren Herstellung und Verwendung sowie diese enthaltende Mittel sind Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Im folgenden wird der Einfachheit halber jedoch stets von Verbindungen der Formel (I) gesprochen, obwohl 10 sowohl die reinen Verbindungen als gegebenenfalls auch Gemische mit unterschiedlichen Anteilen an isomeren Verbindungen gemeint sind.

Je nachdem, ob V¹, V² oder V³ für Stickstoff steht, handelt es sich bei den Verbindungen der Formel (I) um Verbindungen der Formeln (I-A), (I-B) oder (I-C):

15

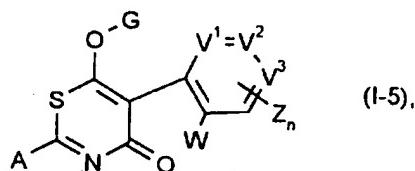
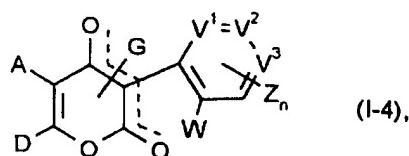
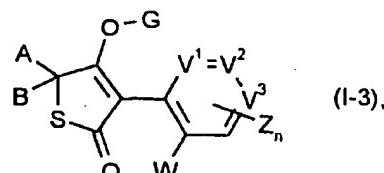
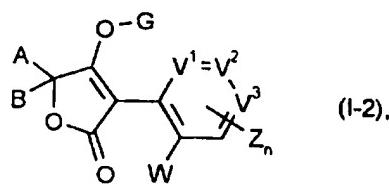
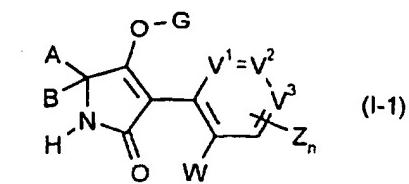


in welchen

Het, X, Y, Z, W und n die oben angegebene Bedeutung haben.

Zur Unterscheidung, in welcher Position des Pyridylrings sich der Stickstoff befindet, werden im folgenden in Bezeichnungen von Formeln auch von Vor- oder Zwischenprodukten bisweilen die Buchstaben (A), (B) oder (C) verwendet.

Unter Einbeziehung der Bedeutungen (1) bis (5) der Gruppe Het ergeben sich folgende hauptsächliche Strukturen (I-1) bis (I-5):

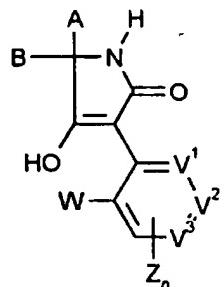


worin

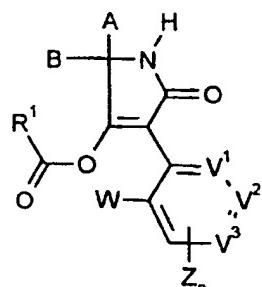
A, B, D, G, W, V¹, V², V³, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben.

Unter Einbeziehung der verschiedenen Bedeutungen (a), (b), (c), (d), (e), (f) und (g) der Gruppe G ergeben sich folgende hauptsächliche Strukturen (I-1-a) bis (I-1-g), wenn Het für die Gruppe (1) steht,

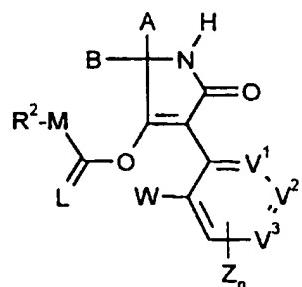
(I-1-a):



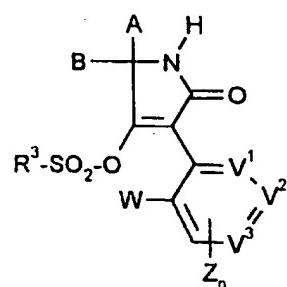
(I-1-b):



(I-1-c):

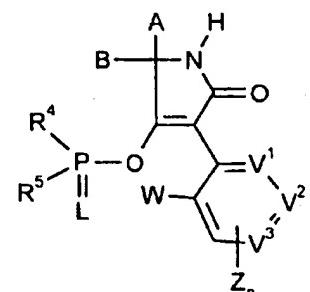


(I-1-d):

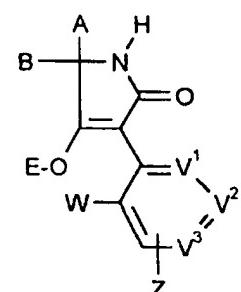


5

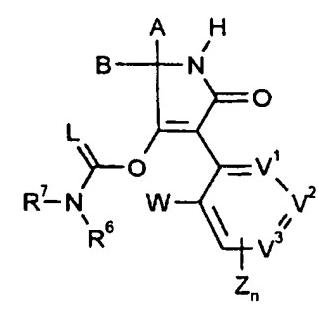
(I-1-e):



(I-1-f):



(I-1-g):



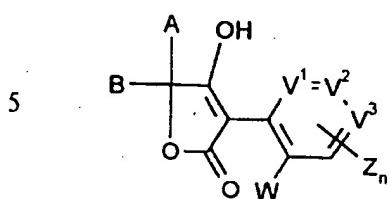
worin

10

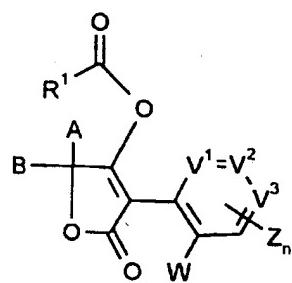
A, B, E, L, M, W, V¹, V², V³, n, Z, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ und R⁷ die oben angegebenen Bedeutungen besitzen.

Unter Einbeziehung der verschiedenen Bedeutungen (a), (b), (c), (d), (e), (f) und (g) der Gruppe G ergeben sich folgende hauptsächliche Strukturen (I-2-a) bis (I-2-g), wenn Het für die Gruppe (2) steht,

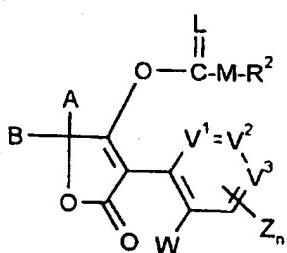
(I-2-a):



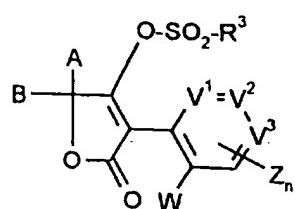
(I-2-b):



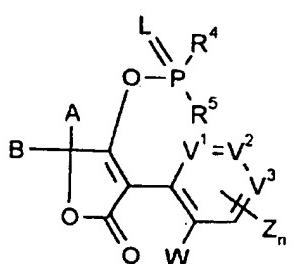
(I-2-c):



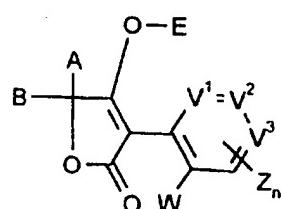
(I-2-d):



(I-2-e):

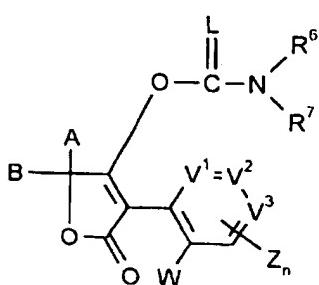


(I-2-f):



10

(I-2-g):

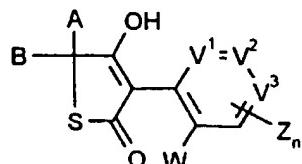


worin

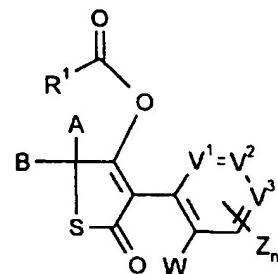
A, B, E, L, M, W, V¹, V², V³, n, Z, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ und R⁷ die oben angegebene Bedeutung haben.

Unter Einbeziehung der verschiedenen Bedeutungen (a), (b), (c), (d), (e), (f) und (g) der Gruppe G ergeben sich folgende hauptsächliche Strukturen (I-3-a) bis (I-3-g), wenn Het für die Gruppe (3) steht,

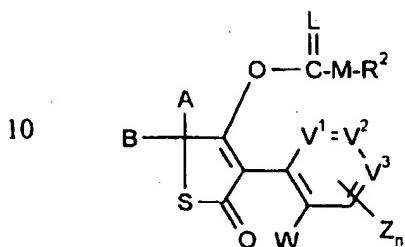
(I-3-a):



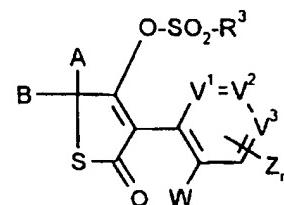
(I-3-b):



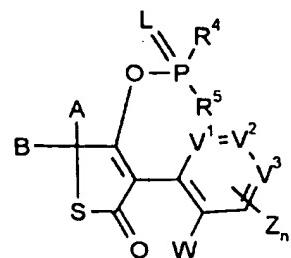
(I-3-c):



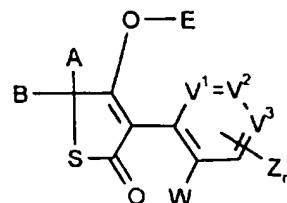
(I-3-d):



(I-3-e):

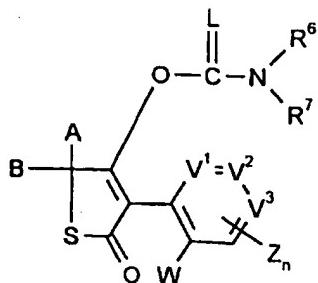


(I-3-f):



- 11 -

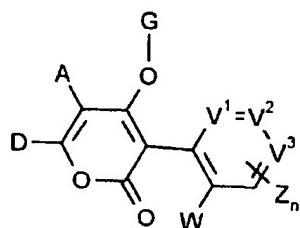
(I-3-g):



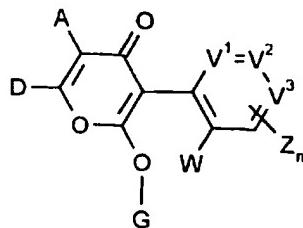
worin

5 A, B, E, L, M, W, V¹, V², V³, n, Z, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ und R⁷ die oben angegebenen Bedeutung besitzen.

Die Verbindungen der Formel (I-4) können in Abhängigkeit von der Stellung des Substituenten G in den zwei isomeren Formen der Formeln (I-4)_a und (I-4)_b vorliegen,



10

(I-4)_a(I-4)_b

was durch die gestrichelte Linie in der Formel (I-4) zum Ausdruck gebracht werden soll.

15

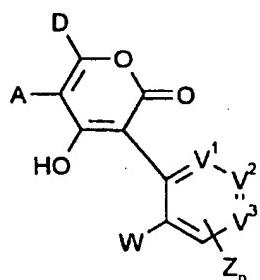
Die Verbindungen der Formeln (I-4)_a und (I-4)_b können sowohl als Gemische als auch in Form ihrer reinen Isomeren vorliegen. Gemische der Verbindungen der Formeln (I-4)_a und (I-4)_b lassen sich gegebenenfalls in an sich bekannter Weise durch physikalische Methoden trennen, beispielsweise durch chromatographische Methoden.

Aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit wird im folgenden jeweils nur eines der möglichen Isomeren aufgeführt. Das schließt nicht aus, daß die Verbindungen

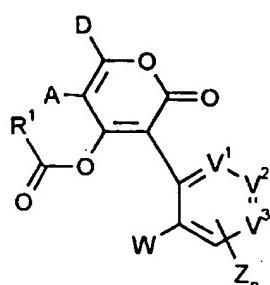
gegebenenfalls in Form der Isomerengemische oder in der jeweils anderen isomeren Form vorliegen können.

Unter Einbeziehung der verschiedenen Bedeutungen (a), (b), (c), (d), (e), (f) und (g) der Gruppe G ergeben sich folgende hauptsächliche Strukturen (I-4-a) bis (I-4-g), wenn Het für die Gruppe (4) steht,

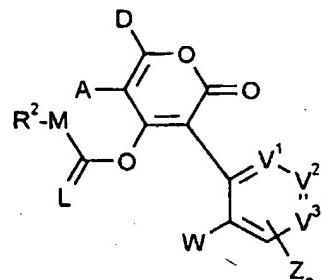
(I-4-a):



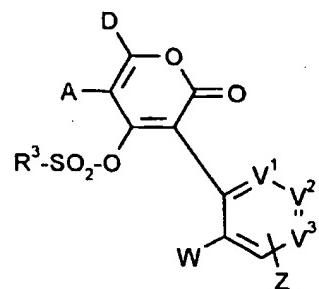
(I-4-b):



(I-4-c):

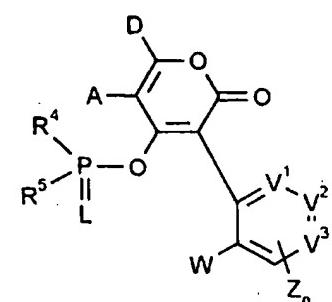


(I-4-d):

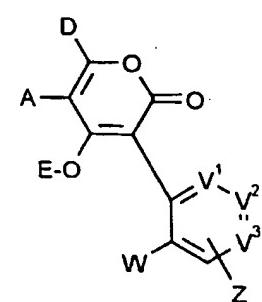


10

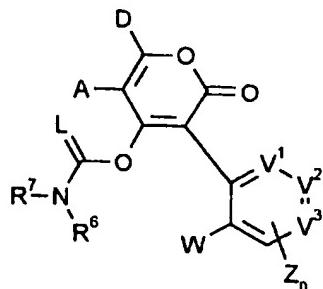
(I-4-e):



(I-4-f):



(I-4-g):

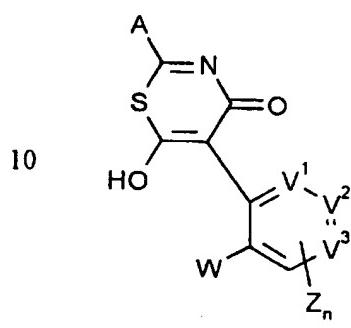


worin

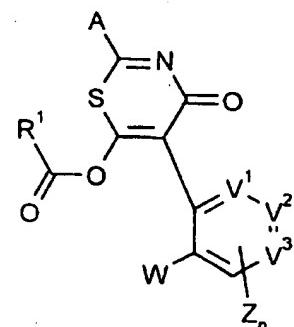
5 A, D, E, L, M, W, V¹, V², V³, n, Z, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ und R⁷ die oben angegebenen Bedeutungen besitzen.

Unter Einbeziehung der verschiedenen Bedeutungen (a), (b), (c), (d), (e), (f) und (g) der Gruppe G ergeben sich folgende hauptsächliche Strukturen (I-5-a) bis (I-5-g), wenn Het für die Gruppe (S) steht,

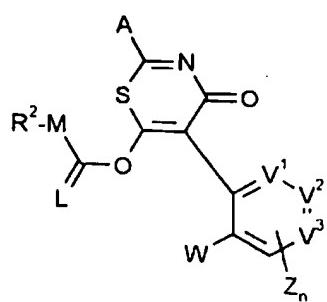
(I-5-a):



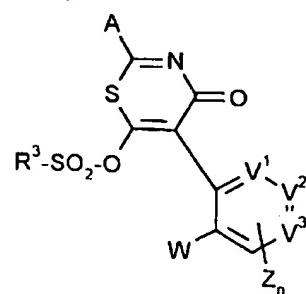
(I-5-b):



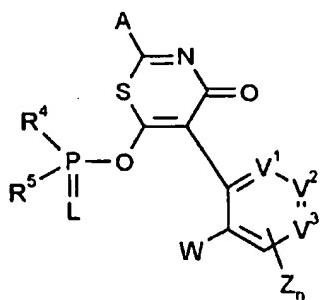
(I-5-c):



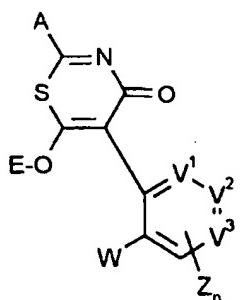
(I-5-d):



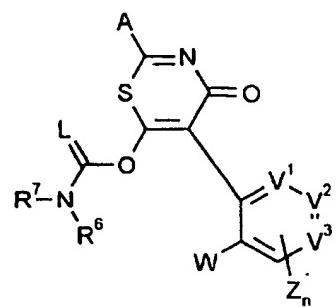
(I-5-e):



(I-5-f):



(I-5-g):

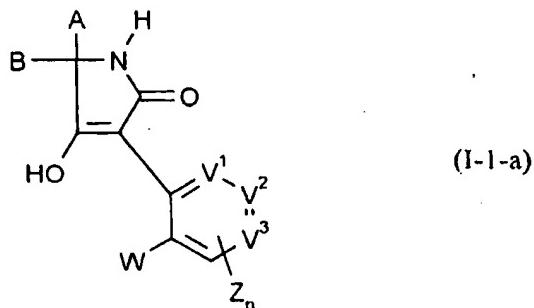


5 worin

A, E, L, M, W, V¹, V², V³, n, Z, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ und R⁷ die oben angegebenen Bedeutungen besitzen.

Weiterhin wurde gefunden, daß man die neuen Verbindungen der Formel (I) nach den im folgenden beschriebenen Verfahren erhält:

10 (A) Man erhält Verbindungen der Formel (I-1-a).



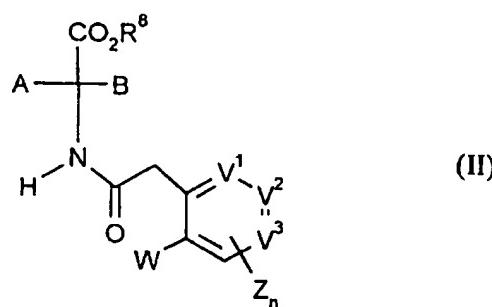
in welcher

A, B, W, V¹, V², V³, n und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

wenn man

Verbindungen der Formel (II)

5



in welcher

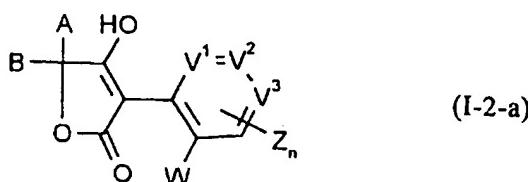
A, B, W, V¹, V², V³, n und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

und

R⁸ für Alkyl (bevorzugt C₁-C₆-Alkyl) steht,

10 in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base intramolekular kondensiert.

(B) Außerdem wurde gefunden, daß man Verbindungen der Formel (I-2-a)

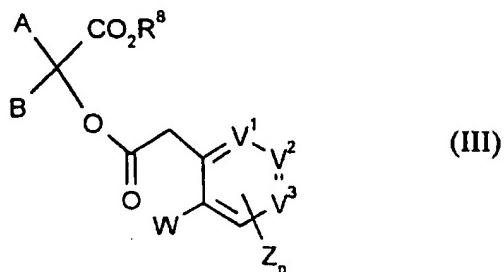


in welcher

15 A, B, W, V¹, V², V³, n und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

erhält, wenn man

Verbindungen der Formel (III)

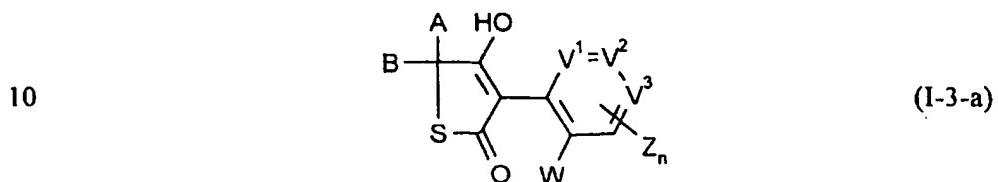


in welcher

- 5 A, B, W, V¹, V², V³, n, Z und R⁸ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base intramolekular kondensiert.

- (C) Weiterhin wurde gefunden, daß man Verbindungen der Formel (I-3-a)



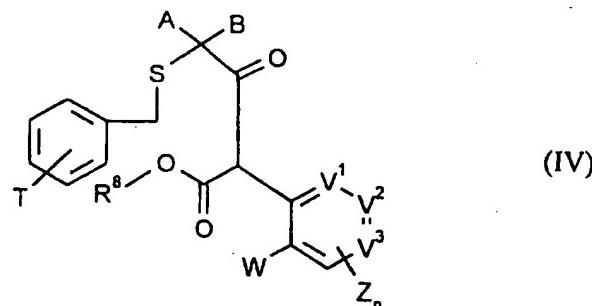
in welcher

- 10 A, B, W, V¹, V², V³, n und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

erhält, wenn man

Verbindungen der Formel (IV)

- 17 -



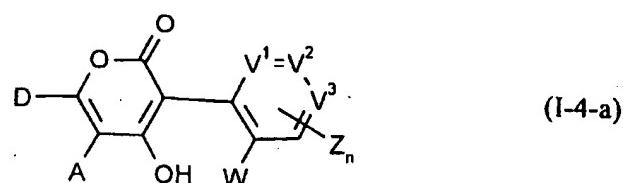
in welcher

A, B, W, V¹, V², V³, n, Z und R⁸ die oben angegebenen Bedeutungen haben und

5 T für Wasserstoff, Halogen, Alkyl (bevorzugt C₁-C₆-Alkyl) oder Alkoxy (bevorzugt C₁-C₈-Alkoxy) steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Säure intramolekular cyclisiert.

(D) Weiterhin wurde gefunden, daß man die Verbindungen der Formel (I-4-a)



in welcher

A, D, W, V¹, V², V³, n und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

erhält, wenn man

Verbindungen der Formel (V)

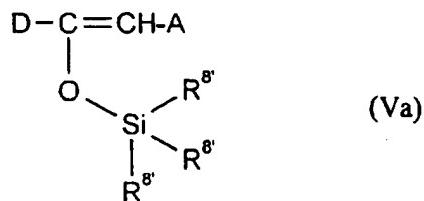


15

in welcher

A und D die oben angegebenen Bedeutungen haben,

oder deren Silylenolether der Formel (Va)



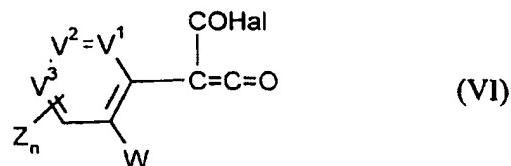
5

in welcher

A und D die oben genannte Bedeutung haben und

R^{8'} für Alkyl (bevorzugt Methyl) steht,

mit Verbindungen der Formel (VI)



10

in welcher

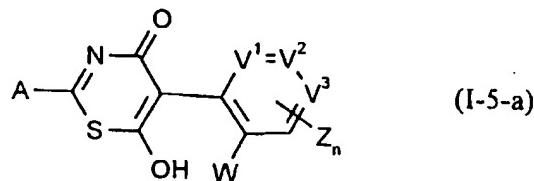
W , V^1 , V^2 , V^3 , n und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und

Hal für Halogen (vorzugsweise für Chlor oder Brom) steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors umsetzt.

15 (E) Weiterhin wurde gefunden, daß man die Verbindungen der Formel (I-5-a)

- 19 -



in welcher

A, W, V¹, V², V³, n und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

erhält, wenn man Verbindungen der Formel (VII)

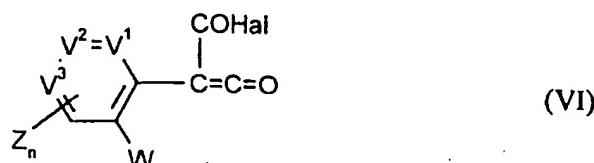
5



in welcher

A die oben angegebene Bedeutung hat,

mit Verbindungen der Formel (VI)



10

in welcher

Hal, W, V¹, V², V³, n und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls
in Gegenwart eines Säureakzeptors umsetzt.

Außerdem wurde gefunden,

15

(F) daß man die Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-b) bis (I-5-b),
in welchen A, B, D, R¹, W, V¹, V², V³, n und Z die oben angegebenen
Bedeutungen haben, erhält, wenn man Verbindungen der oben gezeigten

Formeln (I-1-a) bis (I-5-a), in welchen A, B, D, W, V¹, V², V³, n und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

α) mit Säurehalogeniden der Formel (VIII)



5 in welcher

R¹ die oben angegebene Bedeutung hat und

Hal für Halogen (insbesondere Chlor oder Brom) steht

oder

β) mit Carbonsäureanhydriden der Formel (IX)



in welcher

R¹ die oben angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt;

15 (G) daß man die Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-c) bis (I-5-c), in welchen A, B, D, R², W, M, V¹, V², V³, n und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und L für Sauerstoff steht, erhält, wenn man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-a) bis (I-5-a), in welchen A, B, D, W, V¹, V², V³, n und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

20

mit Chlorameisensäureestern oder Chlorameisensäurethioestern der Formel (X)

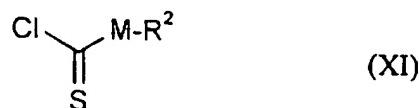


in welcher

R^2 und M die oben angegebenen Bedeutungen haben,

5 gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls
in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt;

- 10 (H) daß man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-c) bis (I-5-c), in
welchen A, B, D, R^2 , W, M, V^1 , V^2 , V^3 , n und Z die oben angegebenen
Bedeutungen haben und L für Schwefel steht, erhält, wenn man Ver-
bindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-a) bis (I-5-a), in welchen A, B,
 D , W, V^1 , V^2 , V^3 , n und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, je-
weils
- 15 α) mit Chlormonothioameisensäureestern oder Chlordithioameisensäureestern
der Formel (XI)



15 in welcher

M und R^2 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls
in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt

oder

- 20 β) mit Schwefelkohlenstoff und anschließend mit Verbindungen der Formel
(XII)



in welcher

R² die oben angegebene Bedeutung hat und

Hal für Chlor, Brom oder Iod steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls
5 in Gegenwart einer Base umsetzt,

- (I) daß man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-d) bis (I-5-d), in
welchen A, B, D, R³, W, V¹, V², V³, n und Z die oben angegebenen
Bedeutungen haben, erhält, wenn man Verbindungen der oben gezeigten
Formeln (I-1-a) bis (I-5-a), in welchen A, B, D, W, V¹, V², V³, n und Z
10 die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

mit Sulfonsäurechloriden der Formel (XIII)



in welcher

R³ die oben angegebene Bedeutung hat,

15 gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls
in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt,

- (J) daß man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-e) bis (I-5-e), in
welchen A, B, D, L, R⁴, R⁵, W, V¹, V², V³, n und Z die oben angegebenen
Bedeutungen haben, erhält, wenn man Verbindungen der oben gezeigten
Formeln (I-1-a) bis (I-5-a), in welchen A, B, D, W, V¹, V², V³, n und Z
20 die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

mit Phosphorverbindungen der Formel (XIV)



in welcher

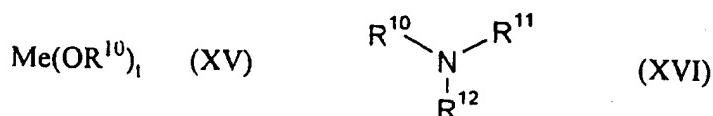
L, R⁴ und R⁵ die oben angegebenen Bedeutungen haben und

Hal für Halogen (insbesondere Chlor oder Brom) steht,

5 gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt,

(K) daß man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-f) bis (I-5-f), in
welchen A, B, D, E, W, V¹, V², V³, n und Z die oben angegebenen Be-
deutungen haben, erhält, wenn man Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis
10 (I-5-a), in welchen A, B, D, W, V¹, V², V³, n und Z die oben angegebenen
Bedeutungen haben, jeweils

mit Metallverbindungen oder Aminen der Formeln (XV) oder (XVI)



in welchen

15 Me für ein ein- oder zweiwertiges Metall (bevorzugt ein Alkali- oder Erdalkalimetall wie Lithium, Natrium, Kalium, Magnesium oder Calcium),

t für die Zahl 1 oder 2 und

20 R¹⁰, R¹¹, R¹² unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Alkyl (bevor-
zugt C₁-C₈-Alkyl) stehen,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt,

- 5 (L) daß man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-g) bis (I-5-g), in welchen A, B, D, L, R⁶, R⁷, W, V¹, V², V³, n und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, erhält, wenn man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-a) bis (I-5-a), in welchen A, B, D, W, V¹, V², V³, n und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

α) mit Isocyanaten oder Isothiocyanaten der Formel (XVII)

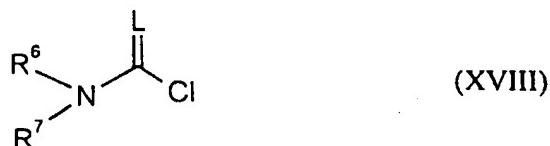


in welcher

R⁶ und L die oben angegebenen Bedeutungen haben,

- 10 gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators umsetzt oder

- B) mit Carbamidsäurechloriden oder Thiocarbamidsäurechloriden der Formel (XVIII)



15 in welcher

L , R^6 und R^7 die oben angegebenen Bedeutungen haben.

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels, umsetzt.

- Weiterhin wurde gefunden, daß die neuen Verbindungen der Formel (I) eine sehr gute Wirksamkeit als Schädlingsbekämpfungsmittel, vorzugsweise als Insektizide, Akarizide und Herbizide aufweisen und darüber hinaus teilweise sehr gut pflanzenverträglich, insbesondere gegenüber Kulturpflanzen, sind.

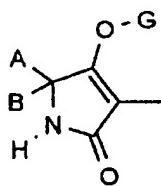
Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind durch die Formeln (I) bzw. (I-A), (I-B) und (I-C) allgemein definiert. Bevorzugte Substituenten bzw. Bereiche der in der oben und nachstehend erwähnten Formeln aufgeführten Reste werden im folgenden erläutert:

- 5 W steht bevorzugt für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkinyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy oder jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl, Phenoxy, Phenylthio, Phenyl-C₁-C₄-alkoxy oder Phenyl-C₁-C₄-alkylthio.
- 10 X steht bevorzugt für Wasserstoff, Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkinyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Cyano, Nitro oder jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl, Phenoxy, Phenylthio, Phenyl-C₁-C₄-alkoxy oder Phenyl-C₁-C₄-alkylthio.
- 15 Y steht bevorzugt für Wasserstoff, Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro.
- 20 Z steht bevorzugt für Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Hydroxy, Cyano, Nitro oder jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenoxy, Phenylthio, Thiazolyloxy, Pyridinyloxy, Pyrimidyloxy, Pyrazolyloxy, Phenyl-C₁-C₄-alkyloxy oder Phenyl-C₁-C₄-alkylthio oder
- 25 Y und Z stehen bevorzugt gemeinsam für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkyl substituiertes C₃-C₄-Alkandiyl, C₃-C₄-Alkendiyl oder C₄-Alkandiendiyl, in welchen gegebenenfalls ein bis drei Glieder durch Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff oder eine Carbonylgruppe unabhängig voneinander ersetzt sein können, wobei in diesem Fall n für 1 steht, oder
- 30

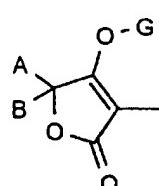
W und Z stehen gemeinsam für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkyl substituiertes C₃-C₄-Alkandiyl, C₃-C₄-Alkendiyl oder C₄-Alkandietyl, in welchen gegebenenfalls ein bis drei Glieder durch Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff oder eine Carbonylgruppe unabhängig voneinander ersetzt sein können, wobei in diesem Fall n für 1 steht.

n steht bevorzugt für 0, 1 oder 2, wobei für n = 2 die Substituenten Z gleich oder verschieden sein können.

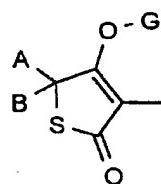
Het steht bevorzugt für eine der Gruppen



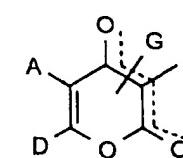
(1).



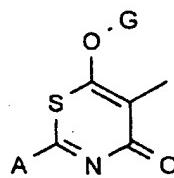
(2).



(3).



(4) oder



(5).

A steht bevorzugt für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₁₂-Alkyl, C₂-C₈-Alkenyl, C₁-C₁₀-Alkoxy-C₁-C₈-alkyl, Poly-C₁-C₈-alkoxy-C₁-C₈-alkyl oder C₁-C₁₀-Alkylthio-C₁-C₆-alkyl, für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy substituiertes C₃-C₈-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine oder zwei nicht direkt benachbarte Methylengruppen durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl, Naphthyl, Phenyl-C₁-C₆-alkyl, Naphthyl-C₁-C₆-alkyl

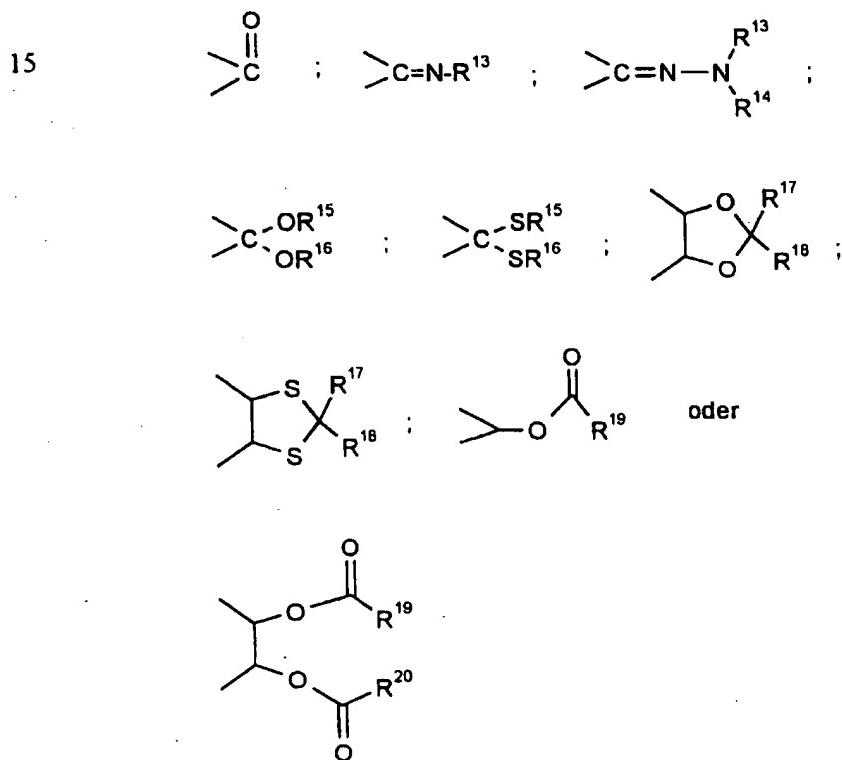
oder Hetaryl mit 5 oder 6 Ringatomen und ein bis drei Heteroatomen aus der Reihe Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff.

- B steht bevorzugt für Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl oder C₁-C₈-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl oder
- 5 A, B und das Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind, stehen bevorzugt für C₃-C₁₀-Cycloalkyl oder C₅-C₁₀-Cycloalkenyl, worin jeweils gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welche gegebenenfalls durch C₁-C₈-Alkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, C₁-C₈-Halogenalkyl, C₁-C₈-Alkoxy, C₁-C₈-Alkylthio, Halogen oder Phenyl substituiert sind oder
- 10 A, B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, stehen bevorzugt für C₅-C₆-Cycloalkyl, welches durch eine gegebenenfalls ein oder zwei Sauerstoff- und/oder Schwefelatome enthaltende Alkylendiyl-, oder durch eine Alkylendioxy- oder durch eine Alkylendifthioyl-Gruppe substituiert ist, die mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden ist, einen weiteren fünf- bis 15 achtgliedrigen Ring bildet oder
- A, B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind stehen bevorzugt für C₃-C₈-Cycloalkyl oder C₅-C₈-Cycloalkenyl, worin zwei Kohlenstoffatome durch jeweils gegebenenfalls durch C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy oder Halogen substituiertes C₃-C₆-Alkandiyl, C₃-C₆-Alkendiyl oder C₄-C₆-Alkandien-20 diyl miteinander verbunden sind, worin jeweils gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist.
- D steht bevorzugt für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₈-Alkenyl, C₃-C₈-Alkinyl, C₁-C₁₀-Alkoxy-C₂-C₈-alkyl, Poly-C₁-C₈-alkoxy-C₂-C₈-alkyl oder C₁-C₁₀-Alkylthio-C₂-C₈-alkyl, für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkyl substituiertes C₃-C₈-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine oder zwei nicht direkt benachbarte Methylengruppen durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl, Hetaryl mit 5 oder 30 6 Ringatomen und ein oder zwei Heteroatomen aus der Reihe Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff, Phenyl-C₁-C₆-alkyl oder Hetaryl-C₁-C₆-alkyl mit

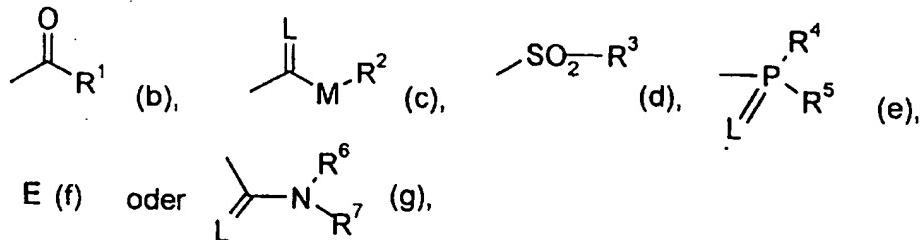
5 oder 6 Ringatomen und ein oder zwei Heteroatomen aus der Reihe
Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff oder

10 A und D stehen gemeinsam bevorzugt für eine C₃-C₆-Alkandiyl-, C₃-C₆-Alken-diyl- oder C₄-C₆-Alkandietylgruppe, in welchen jeweils gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welche jeweils gegebenenfalls substituiert sind durch Halogen oder jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₃-C₇-Cycloalkyl, Phenyl oder Benzyloxy oder durch eine weitere, einen ankondensierten Ring bildende C₃-C₆-Alkandiyl-, C₃-C₆-Alken-diyl- oder C₄-C₆-Alkandietylgruppe, worin gegebenenfalls jeweils eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welche gegebenenfalls durch C₁-C₆-Alkyl substituiert sind, oder

A und D stehen gemeinsam für eine C₃-C₆-Alkandiyl- oder C₃-C₆-Alkendiylgruppe, worin jeweils gegebenenfalls eine der folgenden Gruppen



G steht bevorzugt für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen



in welchen

E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht

5 L für Sauerstoff oder Schwefel steht und

M für Sauerstoff oder Schwefel steht

R¹ steht bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₁-C₈-Alkoxy-C₁-C₈-alkyl, C₁-C₈-Alkylthio-C₁-C₈-alkyl oder Poly-C₁-C₈-alkoxy-C₁-C₈-alkyl oder für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy substituiertes C₃-C₈-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine oder zwei nicht direkt benachbarte Methylengruppen durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind.

15 für gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₆-Alkylothio oder C₁-C₆-Alkylsulfonyl substituiertes Phenyl.

für gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, Cyano, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkyl oder C₁-C₆-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl-C₁-C₆-alkyl,

20 für gegebenenfalls durch Halogen oder C₁-C₆-Alkyl substituiertes 5- oder 6-gliedriges Hetaryl mit ein oder zwei Heteroatomen aus der Reihe Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff.

für gegebenenfalls durch Halogen oder C₁-C₆-Alkyl substituiertes Phenoxy-C₁-C₆-alkyl oder

5 für gegebenenfalls durch Halogen, Amino oder C₁-C₆-Alkyl substituiertes 5- oder 6-gliedriges Hetaryloxy-C₁-C₆-alkyl mit ein oder zwei Heteroatomen aus der Reihe Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff.

R² steht bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₁-C₈-Alkoxy-C₂-C₈-alkyl oder Poly-C₁-C₈-alkoxy-C₂-C₈-alkyl,

10 für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy substituiertes C₃-C₈-Cycloalkyl oder

für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkyl oder C₁-C₆-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl.

15 R³ steht bevorzugt für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl oder jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Benzyl.

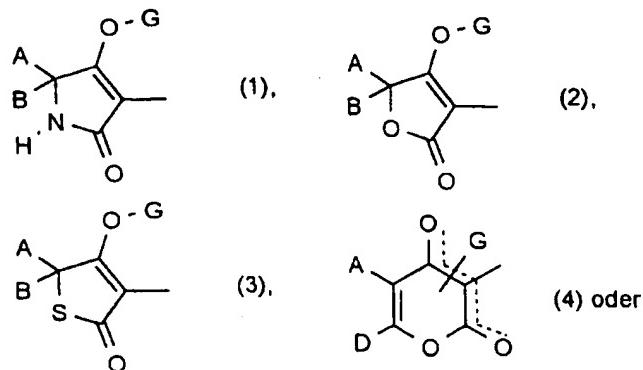
20 R⁴ und R⁵ stehen unabhängig voneinander bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Alkoxy, C₁-C₈-Alkylamino, Di-(C₁-C₈-alkyl)amino, C₁-C₈-Alkylthio oder C₃-C₈-Alkenylthio oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylthio, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio.

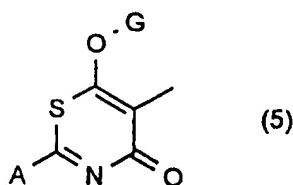
25 R⁶ und R⁷ stehen unabhängig voneinander bevorzugt für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₁-C₈-Alkoxy, C₃-C₈-Alkenyl oder C₁-C₈-Alkoxy-C₂-C₈-alkyl, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Halogenalkyl oder C₁-C₈-Alkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl oder zusammen für einen gegebenenfalls durch C₁-C₆-Alkyl substituierten C₃-C₆-Alkylenrest,

in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist.

- 5 R¹³ steht bevorzugt für Wasserstoff oder jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl oder C₁-C₈-Alkoxy, für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₃-C₈-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist, oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl, Phenyl-C₁-C₄-alkyl oder Phenyl-C₁-C₄-alkoxy.
- 10 R¹⁴ steht bevorzugt für Wasserstoff oder C₁-C₈-Alkyl oder R¹³ und R¹⁴ stehen gemeinsam bevorzugt für C₄-C₆-Alkandiyl.
- 15 R¹⁵ und R¹⁶ sind gleich oder verschieden und stehen bevorzugt für C₁-C₆-Alkyl oder R¹⁵ und R¹⁶ stehen gemeinsam bevorzugt für einen C₂-C₄-Alkandiylrest, der gegebenenfalls durch C₁-C₆-Alkyl oder durch gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl substituiert ist.
- 20 R¹⁷ und R¹⁸ stehen unabhängig voneinander bevorzugt für Wasserstoff, für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl oder für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl oder R¹⁷ und R¹⁸ stehen gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl substituiertes C₅-C₇-Cycloalkyl, in dem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist.
- 25 R¹⁹ und R²⁰ stehen unabhängig voneinander bevorzugt für C₁-C₁₀-Alkyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₁-C₁₀-Alkylamino, C₃-C₁₀-Alkenylamino, Di-(C₁-C₁₀-alkyl)amino oder Di-(C₃-C₁₀-alkenyl)amino.

- W steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₂-Halogenalkyl, C₁-C₂-Halogenalkoxy oder jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₂-Halogenalkyl, C₁-C₂-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl, Phenoxy, Benzyl oder Benzyloxy.
- X steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₂-Halogenalkyl, C₁-C₂-Halogenalkoxy, Cyano, Nitro oder jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₂-Halogenalkyl, C₁-C₂-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl, Phenoxy, Benzyl oder Benzyloxy.
- Y steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₂-Halogenalkyl, C₁-C₂-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro.
- Z steht besonders bevorzugt für Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₂-Halogenalkyl, C₁-C₂-Halogenalkoxy, Hydroxy, Cyano, Nitro oder jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₂-Halogenalkyl, C₁-C₂-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenoxy oder Benzyloxy.
- n steht besonders bevorzugt für 0 oder 1.
- Het steht besonders bevorzugt für eine der Gruppen





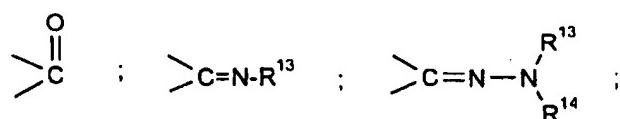
- A steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₁₀-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₁-C₈-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl, Poly-C₁-C₆-alkoxy-C₁-C₆-alkyl oder C₁-C₈-Alkylthio-C₁-C₆-alkyl oder für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₃-C₇-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine oder zwei nicht direkt benachbarte Methylengruppen durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl, Furanyl, Pyridyl, Imidazolyl, Triazolyl, Pyrazolyl, Indolyl, Thiazolyl, Thienyl oder Phenyl-C₁-C₄-alkyl.
- B steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl oder
- A, B und das Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind, stehen besonders bevorzugt für C₃-C₈-Cycloalkyl oder C₅-C₈-Cycloalkenyl, worin jeweils gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welche gegebenenfalls durch C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy substituiert sind oder
- A, B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, stehen besonders bevorzugt für C₅-C₆-Cycloalkyl, welches durch eine gegebenenfalls ein oder zwei Sauerstoff- oder Schwefelatome enthaltende Alkylendiyl- oder durch eine Alkylendioxy- oder durch eine Alkylendithioyl-Gruppe substituiert ist, die mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden ist, einen weiteren fünf- bis siebengliedrigen Ring bildet oder
- A, B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, stehen besonders bevorzugt für C₃-C₆-Cycloalkyl oder C₅-C₆-Cycloalkenyl, in dem zwei Kohlenstoffatome durch jeweils gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₃-C₅-Alkandiyl, C₃-C₅-Alkendiyl oder Butadien-

diyl miteinander verbunden sind, worin jeweils gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist.

- D steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₁₀-Alkyl, C₃-C₆-Alkenyl, C₃-C₆-Alkinyl, C₁-C₈-Alkoxy-C₂-C₆-alkyl, Poly-C₁-C₆-alkoxy-C₂-C₆-alkyl oder C₁-C₈-Alkylthio-C₂-C₆-alkyl, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₂-Halogenalkyl substituiertes C₃-C₇-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine oder zwei nicht direkt benachbarte Methylengruppen durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl, Furanyl, Imidazolyl, Pyridyl, Thiazolyl, Pyrazolyl, Pyrimidyl, Pyrrolyl, Thienyl, Triazolyl oder Phenyl-C₁-C₄-alkyl oder

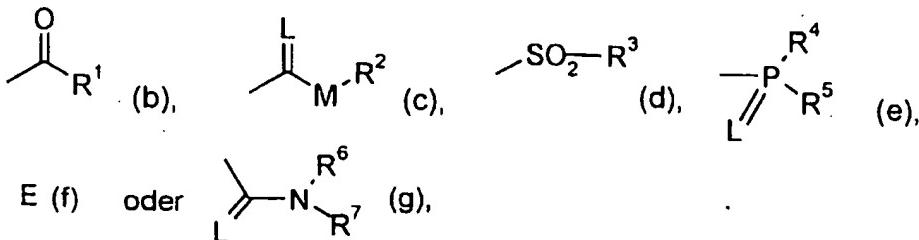
- A und D stehen gemeinsam besonders bevorzugt für eine C₃-C₅-Alkandiyl- oder C₃-C₅-Alkendiylgruppe, worin jeweils gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welche gegebenenfalls substituiert sind durch Fluor, Chlor oder durch jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₃-C₆-Cycloalkyl, Phenyl oder Benzyloxy oder

- worin jeweils gegebenenfalls eine der folgenden Gruppen:



enthalten ist;

- G steht besonders bevorzugt für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen



in welchen

E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,

L für Sauerstoff oder Schwefel steht und

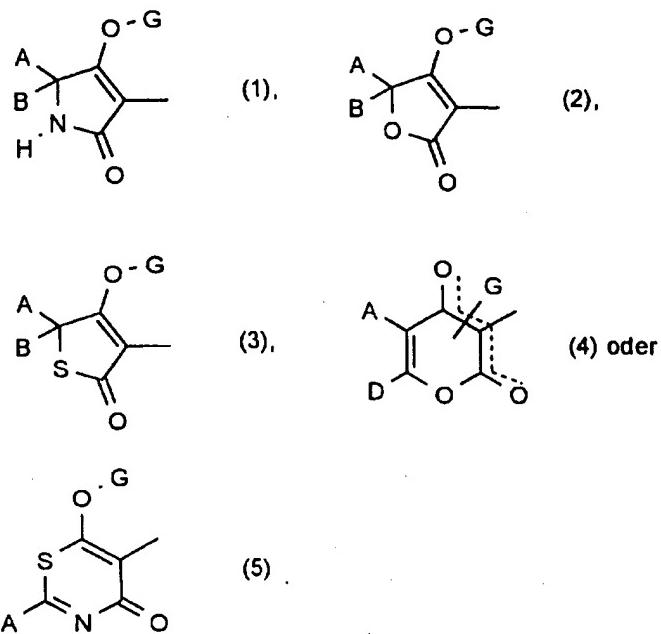
5 M für Sauerstoff oder Schwefel steht.

- R¹ steht besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₁₆-Alkyl, C₂-C₁₆-Alkenyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-Alkylthio-C₁-C₆-alkyl oder Poly-C₁-C₆-alkoxy-C₁-C₆-alkyl oder für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, C₁-C₅-Alkyl oder C₁-C₅-Alkoxy substituiertes C₃-C₇-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine oder zwei nicht direkt benachbarte Methylengruppen durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind,
 10 für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio oder C₁-C₄-Alkylsulfonyl substituiertes Phenyl,
 15 für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkyl oder C₁-C₃-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl-C₁-C₄-alkyl,
 20 für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Pyrazolyl, Thiazolyl, Pyridyl, Pyrimidyl, Furanyl oder Thienyl,
 für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenoxy-C₁-C₅-alkyl oder

für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Amino oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Pyridyloxy-C₁-C₅-alkyl, Pyrimidyloxy-C₁-C₅-alkyl oder Thiazolyloxy-C₁-C₅-alkyl.

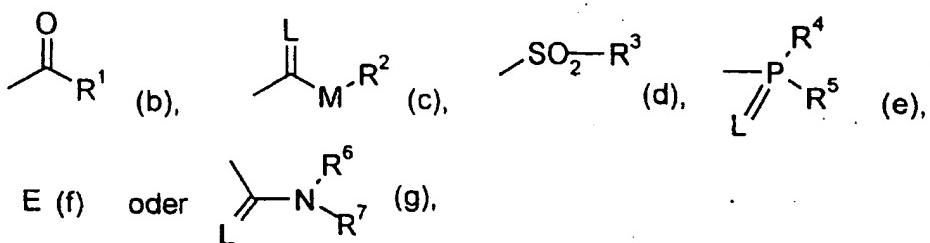
- 5 R² steht besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₁₆-Alkyl, C₂-C₁₆-Alkenyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₂-C₆-alkyl oder Poly-C₁-C₆-alkoxy-C₂-C₆-alkyl,
- 10 für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₃-C₇-Cycloalkyl oder
- 15 für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkyl oder C₁-C₃-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl.
- 20 R³ steht besonders bevorzugt für gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₆-Alkyl oder jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₂-Halogenalkoxy, C₁-C₂-Halogenalkyl, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Benzyl.
- 25 R⁴ und R⁵ stehen unabhängig voneinander besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylamino, Di-(C₁-C₆-alkyl)amino, C₁-C₆-Alkylthio oder C₃-C₄-Alkenylthio oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, C₁-C₃-Alkylthio, C₁-C₃-Halogenalkylthio, C₁-C₃-Alkyl oder C₁-C₃-Halogenalkyl substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio.
- 30 R⁶ und R⁷ stehen unabhängig voneinander besonders bevorzugt für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₃-C₆-Alkenyl oder C₁-C₆-Alkoxy-C₂-C₆-alkyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₅-Halogenalkyl, C₁-C₅-Alkyl oder C₁-C₅-Alkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl, oder zusammen für einen gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl substituierten C₃-C₆-Alkylenrest, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist.

- 5 R¹³ steht besonders bevorzugt für Wasserstoff oder jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy, für gegebenenfalls durch Fluor, C₁-C₂-Alkyl oder C₁-C₂-Alkoxy substituiertes C₃-C₇-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₅-Alkyl, C₁-C₅-Alkoxy, C₁-C₂-Halogenalkyl, C₁-C₂-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl, Phenyl-C₁-C₃-alkyl oder Phenyl-C₁-C₂-alkyloxy.
- 10 R¹⁴ steht besonders bevorzugt für Wasserstoff oder C₁-C₆-alkyl oder R¹³ und R¹⁴ stehen gemeinsam besonders bevorzugt für C₄-C₆-Alkandiyyl.
- 15 R¹⁵ und R¹⁶ sind gleich oder verschieden und stehen besonders bevorzugt für C₁-C₄-Alkyl oder R¹⁵ und R¹⁶ stehen zusammen besonders bevorzugt für einen C₂-C₃-Alkandiylylrest, der gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl oder durch gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₂-Alkyl, C₁-C₂-Halogenalkyl, C₁-C₂-Alkoxy, C₁-C₂-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl substituiert ist.
- 20 W steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy oder Trifluormethyl.
- 20 X steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy oder Trifluormethyl.
- 25 Y steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy oder Trifluormethyl.
- 25 Z steht ganz besonders bevorzugt für Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy oder Trifluormethyl.
- 25 n steht ganz besonders bevorzugt für 0 oder 1.
- Het steht ganz besonders bevorzugt für eine der Gruppen



- A steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₂-C₄-Alkenyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl, Poly-C₁-C₄-alkoxy-C₁-C₄-alkyl oder C₁-C₆-Alkylthio-C₁-C₄-alkyl, oder für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl oder Methoxy substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine oder zwei nicht direkt benachbarte Methylengruppen durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl, Pyridyl oder Benzyl.
- B steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₂-alkyl oder
- A, B und das Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind, stehen ganz besonders bevorzugt für C₃-C₈-Cycloalkyl oder C₅-C₈-Cycloalkenyl, worin jeweils gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welche gegebenenfalls durch Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, Butoxy, iso-Butoxy, sek.-Butoxy oder tert.-Butoxy substituiert sind oder

- 5 A, B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, stehen ganz besonders bevorzugt für C₅-C₆-Cycloalkyl, welches durch eine gegebenenfalls ein Sauerstoff- oder Schwefelatom enthaltende Alkylendiyl- oder durch eine Alkylendioxy-Gruppe substituiert ist, die mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden ist, einen weiteren fünf- oder sechsgliedrigen Ring bildet oder
- 10 A, B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, stehen ganz besonders bevorzugt für C₃-C₆-Cycloalkyl oder C₅-C₆-Cycloalkenyl, in dem zwei Kohlenstoffatome durch C₃-C₄-Alkandiyl, C₃-C₄-Alkendiyl oder Butadienyldiyl miteinander verbunden sind, worin jeweils gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist.
- 15 D steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₃-C₄-Alkenyl, C₃-C₄-Alkinyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₂-C₄-alkyl, Poly-C₁-C₄-alkoxy-C₂-C₄-alkyl, C₁-C₄-Alkylthio-C₂-C₄-alkyl oder C₃-C₆-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine oder zwei nicht direkt benachbarte Methylengruppen durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl, Furanyl, Pyridyl, Thienyl oder Benzyl,
- 20 oder
- 25 A und D stehen gemeinsam ganz besonders bevorzugt für eine C₃-C₅-Alkandiyl- oder C₃-C₅-Alkendiylgruppe, worin jeweils gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welche gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl oder Methoxy substituiert sind.
- G steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen



in welchen

E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,

L für Sauerstoff oder Schwefel steht und

5 M für Sauerstoff oder Schwefel steht.

10 R¹ steht ganz besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₁₄-Alkyl, C₂-C₁₄-Alkenyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₄-Alkylthio-C₁-C₆-alkyl, Poly-C₁-C₄-alkoxy-C₁-C₄-alkyl oder für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, tert.-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy oder iso-Propoxy substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine oder zwei nicht direkt benachbarate Methylengruppen durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind,

15 für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Methylthio, Ethylthio, Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl substituiertes Phenyl,

20 für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Benzyl,

für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl oder Ethyl substituiertes Furanyl, Thienyl oder Pyridyl,

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl oder Ethyl substituiertes Phenoxy-C₁-C₄-alkyl oder

für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Amino, Methyl oder Ethyl substituiertes Pyridyloxy-C₁-C₄-alkyl, Pyrimidyloxy-C₁-C₄-alkyl oder Thiazolyloxy-C₁-C₄-alkyl.

R² steht ganz besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₁₄-Alkyl, C₂-C₁₄-Alkenyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₂-C₆-alkyl oder Poly-C₁-C₄-alkoxy-C₂-C₆-alkyl,

10 für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl oder Methoxy substituiertes C₁-C₆-Cycloalkyl.

oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl.

R³ steht ganz besonders bevorzugt für gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes Methyl, Ethyl, Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, tert.-Butyl, oder jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, iso-Propyl, tert.-Butyl, Methoxy, Ethoxy, iso-Propoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Benzyl.

20 R⁴ und R⁵ stehen unabhängig voneinander ganz besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylamino, Di-(C₁-C₄-alkyl)amino oder C₁-C₄-Alkylthio oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, Methyl, Methoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio.

25 R⁶ und R⁷ stehen unabhängig voneinander ganz besonders bevorzugt für Wasser-
stoff, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-
C₄-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₃-C₄-Alkenyl oder C₁-C₄-
Alkoxy-C₂-C₄-alkyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom,
30 Methyl, Methoxy oder Trifluormethyl substituiertes Phenyl oder Benzyl,
oder zusammen für einen gegebenenfalls durch Methyl oder Ethyl

substituierten C₅-C₆-Alkylenrest, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist.

Dabei gilt immer, daß W und Z nur dann gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen Ring bilden können, wenn diese unmittelbar benachbart sind.

Die oben aufgeführten allgemeinen oder in Vorzugsbereichen aufgeführten Restdefinitionen bzw. Erläuterungen können untereinander, also auch zwischen den jeweiligen Bereichen und Vorzugsbereichen beliebig kombiniert werden. Sie gelten für die Endprodukte sowie für die Vor- und Zwischenprodukte entsprechend.

10 Erfnungsgemäß bevorzugt werden die Verbindungen der Formel (I), in welchen eine Kombination der vorstehend als bevorzugt (vorzugsweise) aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

15 Erfnungsgemäß besonders bevorzugt werden die Verbindungen der Formel (I), in welchen eine Kombination der vorstehend als besonders bevorzugt aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

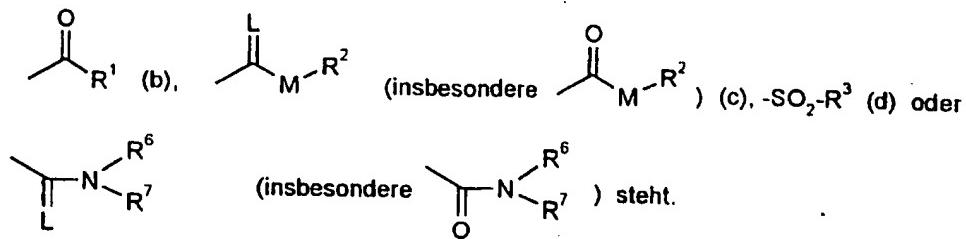
Erfnungsgemäß ganz besonders bevorzugt werden die Verbindungen der Formel (I), in welchen eine Kombination der vorstehend als ganz besonders bevorzugt aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

20 Eine besonders bevorzugte Gruppe von Verbindungen der Formel (I) sind solche, in welchen V¹ für Stickstoff steht.

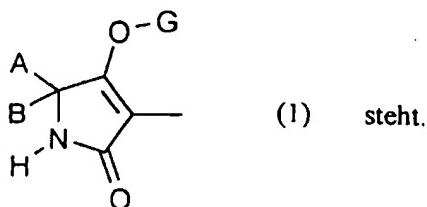
Eine weitere, besonders bevorzugte Gruppe von Verbindungen der Formel (I) sind solche, in welchen V² für Stickstoff steht.

Eine weitere, besonders bevorzugte Gruppe von Verbindungen der Formel (I) sind solche, in welchen V³ für Stickstoff steht.

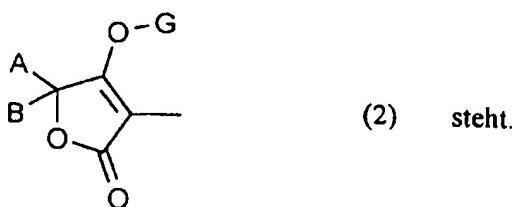
25 Besonders bevorzugt sind weiterhin Verbindungen der Formel (I), in welchen G für Wasserstoff (a) oder eine der Gruppen



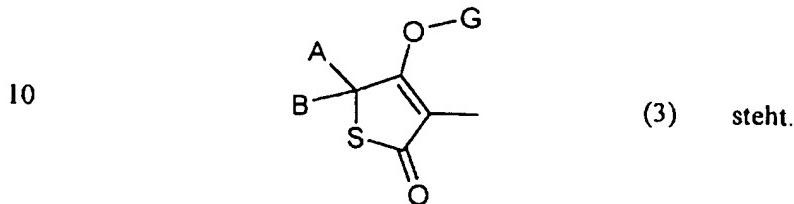
Besonders bevorzugt sind weiterhin Verbindungen der Formel (I), in welchen Het für die Gruppe



- 5 Besonders bevorzugt sind weiterhin Verbindungen der Formel (I), in welchen Het für die Gruppe



Besonders bevorzugt sind weiterhin Verbindungen der Formel (I), in welchen Het für die Gruppe



Gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffreste wie Alkyl oder Alkenyl können, auch in Verbindung mit Heteroatomen, wie z.B. in Alkoxy, soweit möglich, jeweils geradkettig oder verzweigt sein.

Gegebenenfalls substituierte Reste können einfach oder mehrfach substituiert sein, wobei bei Mehrfachsubstitutionen die Substituenten gleich oder verschieden sein können.

Im einzelnen seien außer den bei den Herstellungsbeispielen genannten Verbindungen die folgenden Verbindungen der Formel (I-1-a) genannt:

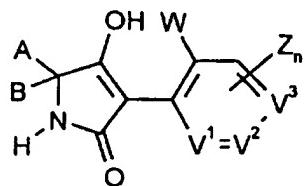
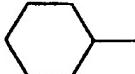


Tabelle 1 $W = \text{CH}_3$; $V^1 = \text{CCH}_3$; $V^2 = \text{N}$; $V^3 = \text{CH}$; $Z_n = \text{H}$

A	B
CH_3	H
C_2H_5	H
C_3H_7	H
i- C_3H_7	H
C_4H_9	H
i- C_4H_9	H
s- C_4H_9	H
t- C_4H_9	H
CH_3	CH_3
C_2H_5	CH_3
C_3H_7	CH_3
i- C_3H_7	CH_3
C_4H_9	CH_3
i- C_4H_9	CH_3
s- C_4H_9	CH_3

Fortsetzung Tabelle 1:

A	B
t-C ₄ H ₉	CH ₃
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
C ₃ H ₇	C ₃ H ₇
	CH ₃
	CH ₃
	CH ₃
-(CH ₂) ₂ -	
-(CH ₂) ₄ -	
-(CH ₂) ₅ -	
-(CH ₂) ₆ -	
-(CH ₂) ₇ -	
-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	
-(CH ₂) ₂ -S-(CH ₂) ₂ -	
-CH ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₃ -	
-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	
-(CH ₂) ₂ -CHC ₂ H ₅ -(CH ₂) ₂ -	
-(CH ₂) ₂ -CHC ₃ H ₇ -(CH ₂) ₂ -	
-(CH ₂) ₂ -CHi-C ₃ H ₇ -(CH ₂) ₂ -	
-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	

Fortsetzung Tabelle 1:

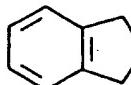
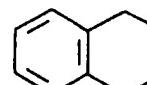
A	B
	$-(\text{CH}_2)_2-\text{CHOC}_2\text{H}_5-(\text{CH}_2)_2-$
	$-(\text{CH}_2)_2-\text{CHOC}_3\text{H}_7-(\text{CH}_2)_2-$
	$-(\text{CH}_2)_2-\text{CHOi-C}_3\text{H}_7-(\text{CH}_2)_2-$
	$-(\text{CH}_2)_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_2-$
	$-\text{CH}_2-(\text{CHCH}_3)_2-(\text{CH}_2)_2-$
	$-\text{CH}_2-\underset{\substack{ \\ \text{CH}_2}}{\text{CH}}-(\text{CH}_2)_2-\underset{\substack{ \\ \text{CH}_2}}{\text{CH}}-$
	$-\text{CH}_2-\underset{\substack{ \\ (\text{CH}_2)_4}}{\text{CH}}-\text{CH}-\text{CH}_2-$
	$-\text{CH}_2-\underset{\substack{ \\ (\text{CH}_2)_3}}{\text{CH}}-\text{CH}-(\text{CH}_2)_2-$
	
	

Tabelle 2: A und B haben die gleiche Bedeutung wie in Tabelle 1 mit
 $W = CH_3; V^1 = CCl; V^2 = N; V^3 = CH; Z_n = H$

Tabelle 3: A und B haben die gleiche Bedeutung wie in Tabelle 1 mit
 $W = CH_3; V^1 = CCH_3; V^2 = N; V^3 = CCH_3; Z_n = H$

5 **Tabelle 4:** A und B haben die gleiche Bedeutung wie in Tabelle 1 mit
 $W = H; V^1 = CCl; V^2 = N; V^3 = CH; Z_n = H$

Tabelle 5: A und B haben die gleiche Bedeutung wie in Tabelle 1 mit
 $W = CH_3; V^1 = N; V^2 = CH; V^3 = CCH_3; Z_n = H$

10 **Tabelle 6:** A und B haben die gleiche Bedeutung wie in Tabelle 1 mit $W = Cl$;
 $V^1 = N; V^2 = CH; V^3 = CCl; Z_n = H$

Tabelle 7: A und B haben die gleiche Bedeutung wie in Tabelle 1 mit $W = Cl$;
 $V^1 = N; V^2 = CH; V^3 = CCH_3; Z_n = H$

Tabelle 8: A und B haben die gleiche Bedeutung wie in Tabelle 1 mit
 $W = CH_3; V^1 = N; V^2 = CH; V^3 = CCl; Z_n = H$

15 **Tabelle 9:** A und B haben die gleiche Bedeutung wie in Tabelle 1 mit
 $W = CH_3; V^1 = CH; V^2 = CH; V^3 = N; Z_n = H$

Tabelle 10: A und B haben die gleiche Bedeutung wie in Tabelle 1 mit $W = H$;
 $V^1 = C-Cl; V^2 = N; V^3 = C-Cl; Z_n = H$

Tabelle 11: A und B haben die gleiche Bedeutung wie in Tabelle 1 mit W = Cl;
 $V^1 = CH$; $V^2 = N$; $V^3 = C-Cl$; $Z_n = H$

Im einzelnen seien außer den bei den Herstellungsbeispielen genannten Verbindungen die folgenden Verbindungen der Formel (I-2-a) genannt:

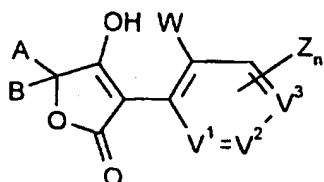


Tabelle 12 $W = CH_3$; $V^1 = CCH_3$; $V^2 = N$; $V^3 = CH$; $Z_n = H$

A	B
CH_3	H
C_2H_5	H
C_3H_7	H
i- C_3H_7	H
C_4H_9	H
i- C_4H_9	H
s- C_4H_9	H
t- C_4H_9	H
CH_3	CH_3
C_2H_5	CH_3
C_3H_7	CH_3
i- C_3H_7	CH_3
C_4H_9	CH_3
i- C_4H_9	CH_3
s- C_4H_9	CH_3

Fortsetzung Tabelle 12:

A	B
t-C ₄ H ₉	CH ₃
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
C ₃ H ₇	C ₃ H ₇
	CH ₃
	CH ₃
	CH ₃
-(CH ₂) ₂ -	
-(CH ₂) ₄ -	
-(CH ₂) ₅ -	
-(CH ₂) ₆ -	
-(CH ₂) ₇ -	
-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	
-(CH ₂) ₂ -S-(CH ₂) ₂ -	
-CH ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₃ -	
-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	
-(CH ₂) ₂ -CHC ₂ H ₅ -(CH ₂) ₂ -	
-(CH ₂) ₂ -CHC ₃ H ₇ -(CH ₂) ₂ -	
-(CH ₂) ₂ -CHi-C ₃ H ₇ -(CH ₂) ₂ -	
-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	

Fortsetzung Tabelle 12:

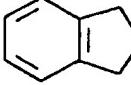
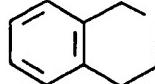
A	B
	$-(\text{CH}_2)_2-\text{CHOC}_2\text{H}_5-(\text{CH}_2)_2-$
	$-(\text{CH}_2)_2-\text{CHOC}_3\text{H}_7-(\text{CH}_2)_2-$
	$-(\text{CH}_2)_2-\text{CHOi-C}_3\text{H}_7-(\text{CH}_2)_2-$
	$-(\text{CH}_2)_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_2-$
	$-\text{CH}_2-(\text{CHCH}_3)_2-(\text{CH}_2)_2-$
	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2-\text{CH---}(\text{CH}_2)_2-\text{CH---} \\ \\ \text{---CH}_2 \end{array}$
	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2-\text{CH---}(\text{CH}_2)_4-\text{CH---CH}_2 \\ \\ (\text{CH}_2)_4 \end{array}$
	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2-\text{CH---}(\text{CH}_2)_3-\text{CH---}(\text{CH}_2)_2 \\ \\ (\text{CH}_2)_3 \end{array}$
	
	

Tabelle 13: A und B haben die gleiche Bedeutung wie in Tabelle 12 mit
 $W = CH_3$; $V^1 = CCl$; $V^2 = N$; $V^3 = CH$; $Z_n = H$

Tabelle 14: A und B haben die gleiche Bedeutung wie in Tabelle 12 mit
 $W = CH_3$; $V^1 = CCH_3$; $V^2 = N$; $V^3 = CCH_3$; $Z_n = H$

5 **Tabelle 15:** A und B haben die gleiche Bedeutung wie in Tabelle 12 mit
 $W = H$; $V^1 = CCl$; $V^2 = N$; $V^3 = CH$; $Z_n = H$

Tabelle 16: A und B haben die gleiche Bedeutung wie in Tabelle 12 mit
 $W = CH_3$; $V^1 = N$; $V^2 = CH$; $V^3 = CCH_3$; $Z_n = H$

10 **Tabelle 17:** A und B haben die gleiche Bedeutung wie in Tabelle 12 mit
 $W = Cl$; $V^1 = N$; $V^2 = CH$; $V^3 = CCl$; $Z_n = H$

Tabelle 18: A und B haben die gleiche Bedeutung wie in Tabelle 12 mit
 $W = Cl$; $V^1 = N$; $V^2 = CH$; $V^3 = CCH_3$; $Z_n = H$

Tabelle 19: A und B haben die gleiche Bedeutung wie in Tabelle 12 mit
 $W = CH_3$; $V^1 = N$; $V^2 = CH$; $V^3 = CCl$; $Z_n = H$

15 **Tabelle 20:** A und B haben die gleiche Bedeutung wie in Tabelle 12 mit
 $W = CH_3$; $V^1 = CH$; $V^2 = CH$; $V^3 = N$; $Z_n = H$

Tabelle 21: A und B haben die gleiche Bedeutung wie in Tabelle 12 mit
 $W = H$; $V^1 = C-Cl$; $V^2 = N$; $V^3 = C-Cl$; $Z_n = H$

Tabelle 22: A und B haben die gleiche Bedeutung wie in Tabelle 12 mit
 $W = Cl; V^1 = CH; V^2 = N; V^3 = C-Cl; Z_n = H$

Im einzelnen seien außer den bei den Herstellungsbeispielen genannten Verbindungen die folgenden Verbindungen der Formel (I-3-a) genannt:

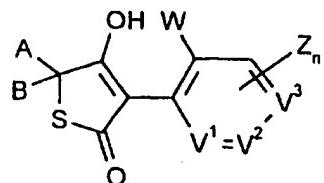
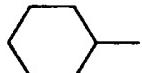


Tabelle 23 $W = CH_3; V^1 = CCH_3; V^2 = N; V^3 = CH; Z_n = H$

A	B
CH_3	H
C_2H_5	H
C_3H_7	H
i- C_3H_7	H
C_4H_9	H
i- C_4H_9	H
s- C_4H_9	H
t- C_4H_9	H
CH_3	CH_3
C_2H_5	CH_3
C_3H_7	CH_3
i- C_3H_7	CH_3
C_4H_9	CH_3
i- C_4H_9	CH_3
s- C_4H_9	CH_3

Fortsetzung Tabelle 23:

A	B
t-C ₄ H ₉	CH ₃
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
C ₃ H ₇	C ₃ H ₇
	CH ₃
	CH ₃
	CH ₃
-(CH ₂) ₂ -	
-(CH ₂) ₄ -	
-(CH ₂) ₅ -	
-(CH ₂) ₆ -	
-(CH ₂) ₇ -	
-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	
-(CH ₂) ₂ -S-(CH ₂) ₂ -	
-CH ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₃ -	
-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	
-(CH ₂) ₂ -CHC ₂ H ₅ -(CH ₂) ₂ -	
-(CH ₂) ₂ -CHC ₃ H ₇ -(CH ₂) ₂ -	
-(CH ₂) ₂ -CHi-C ₃ H ₇ -(CH ₂) ₂ -	
-(CH ₂) ₂ -CHOOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	

Fortsetzung Tabelle 23:

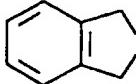
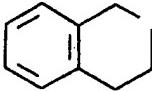
A	B
	$-(\text{CH}_2)_2-\text{CHOC}_2\text{H}_5-(\text{CH}_2)_2-$
	$-(\text{CH}_2)_2-\text{CHOC}_3\text{H}_7-(\text{CH}_2)_2-$
	$-(\text{CH}_2)_2-\text{CHOi-C}_3\text{H}_7-(\text{CH}_2)_2-$
	$-(\text{CH}_2)_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_2-$
	$-\text{CH}_2-(\text{CHCH}_3)_2-(\text{CH}_2)_2-$
	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2-\text{CH}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_2 \end{array}$
	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2-\text{CH} \quad \text{CH} \quad \text{---CH}_2- \\ \qquad \quad \qquad \quad \\ (\text{CH}_2)_4 \end{array}$
	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2-\text{CH} \quad \text{CH} \quad (\text{CH}_2)_2- \\ \qquad \quad \qquad \quad \\ (\text{CH}_2)_3 \end{array}$
	
	

Tabelle 24: A und B haben die gleiche Bedeutung wie in Tabelle 23 mit
 $W = \text{CH}_3; V^1 = \text{CCl}; V^2 = \text{N}; V^3 = \text{CH}; Z_n = \text{H}$

Tabelle 25: A und B haben die gleiche Bedeutung wie in Tabelle 23 mit
 $W = \text{CH}_3; V^1 = \text{CCH}_3; V^2 = \text{N}; V^3 = \text{CH}_3; Z_n = \text{H}$

5 **Tabelle 26:** A und B haben die gleiche Bedeutung wie in Tabelle 23 mit
 $W = \text{Cl}; V^1 = \text{N}; V^2 = \text{CH}; V^3 = \text{CCl}; Z_n = \text{H}$

Tabelle 27: A und B haben die gleiche Bedeutung wie in Tabelle 23 mit
 $W = \text{CH}_3; V^1 = \text{CH}; V^2 = \text{CH}; V^3 = \text{N}; Z_n = \text{H}$

Tabelle 28: A und B haben die gleiche Bedeutung wie in Tabelle 23 mit
 $W = H; V^1 = C-Cl; V^2 = N; V^3 = C-Cl; Z_n = H$

Tabelle 29: A und B haben die gleiche Bedeutung wie in Tabelle 23 mit
 $W = Cl; V^1 = CH; V^2 = N; V^3 = C-Cl; Z_n = H$

- 5 Im einzelnen seien außer den bei den Herstellungsbeispielen genannten Verbindungen die folgenden Verbindungen der Formel (I-4-a) genannt:

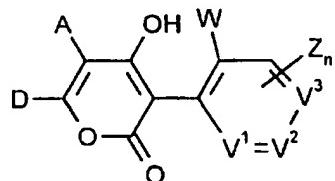
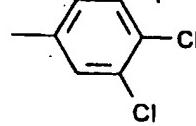
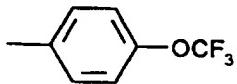
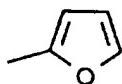
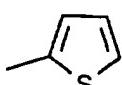
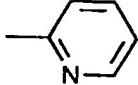
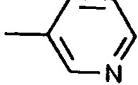
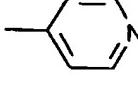


Tabelle 30 $W = CH_3; V^1 = CCH_3; V^2 = N; V^3 = CH; Z_n = H$

A	D
H	CH_3
H	$C(CH_3)_3$
H	$C(CH_3)_2CH_2Cl$
CH_3	CH_3
CH_3	$CH_2CHCH_3CH_2CH_3$
H	$CH=C(CH_3)_2$
CH_3	
CH_3	
CH_3	

Fortsetzung Tabelle 30:

A	D
CH ₃	
CH ₃	
	CH ₃
H	
CH ₃	
CH ₃	
CH ₃	
CH ₃	

Fortsetzung Tabelle 30:

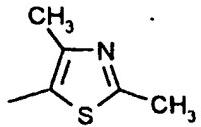
A	D
H	
CH ₃	C ₅ H ₉
CH ₃	C ₃ H ₅
H	C ₃ H ₄ Cl
(CH ₂) ₃	
(CH ₂) ₄	
C(CH ₃) ₂ OC(CH ₃) ₂	

Tabelle 31: A und D haben die gleiche Bedeutung wie in Tabelle 30 mit
 $W = CH_3; V^1 = CCl; V^2 = N; V^3 = CH; Z_n = H$

Tabelle 32: A und D haben die gleiche Bedeutung wie in Tabelle 30 mit
 $W = CH_3; V^1 = CCH_3; V^2 = N; V^3 = CCH_3; Z_n = H$

Tabelle 33: A und D haben die gleiche Bedeutung wie in Tabelle 30 mit
 $W = Cl; V^1 = N; V^2 = CH; V^3 = CCl; Z_n = H$

Tabelle 34: A und D haben die gleiche Bedeutung wie in Tabelle 30 mit
 $W = CH_3; V^1 = CH; V^2 = CH; V^3 = N; Z_n = H$

Im einzelnen seien außer den bei den Herstellungsbeispielen genannten Verbindungen die folgenden Verbindungen der Formel (I-5-a) genannt:

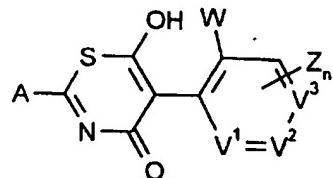


Tabelle 35 $\text{W} = \text{CH}_3$; $\text{V}^1 = \text{CCH}_3$; $\text{V}^2 = \text{N}$; $\text{V}^3 = \text{CH}$; $\text{Z}_n = \text{H}$

A
CH_3
$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$

Tabelle 36: A hat die gleiche Bedeutung wie in Tabelle 35 mit
 $\text{W} = \text{CH}_3$; $\text{V}^1 = \text{CCl}$; $\text{V}^2 = \text{N}$; $\text{V}^3 = \text{CH}$; $\text{Z}_n = \text{H}$

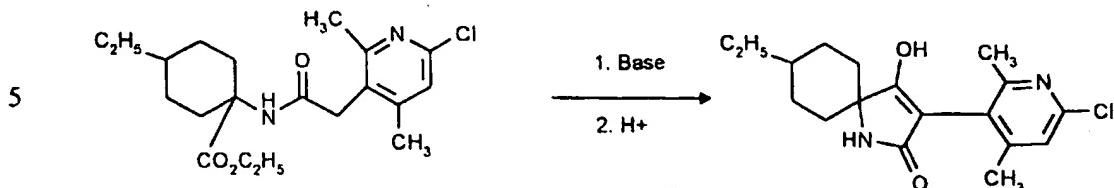
Tabelle 37: A hat die gleiche Bedeutung wie in Tabelle 35 mit
 $\text{W} = \text{CH}_3$; $\text{V}^1 = \text{CCH}_3$; $\text{V}^2 = \text{N}$; $\text{V}^3 = \text{CCH}_3$; $\text{Z}_n = \text{H}$

Tabelle 38: A hat die gleiche Bedeutung wie in Tabelle 35 mit $\text{W} = \text{Cl}$;
 $\text{V}^1 = \text{N}$; $\text{V}^2 = \text{CH}$; $\text{V}^3 = \text{CCl}$; $\text{Z}_n = \text{H}$

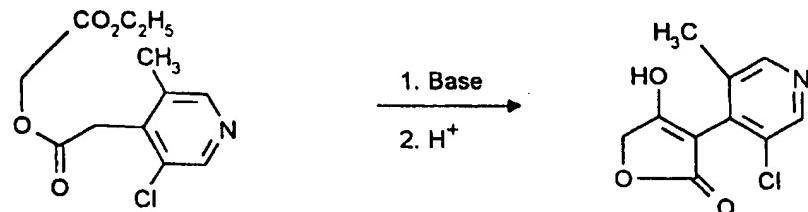
Tabelle 39: A hat die gleiche Bedeutung wie in Tabelle 35 mit $\text{W} = \text{CH}_3$;
 $\text{V}^1 = \text{CH}$; $\text{V}^2 = \text{CH}$; $\text{V}^3 = \text{N}$; $\text{Z}_n = \text{H}$

- 60 -

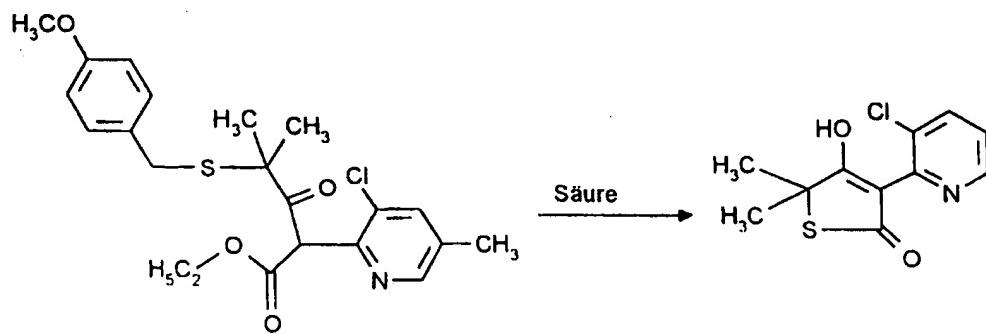
Verwendet man gemäß Verfahren (A) N-[3-(6-Chlor-2,4-dimethyl)-pyridylacetyl]-1-amino-4-ethyl-cyclohexan-carbonsäureethylester als Ausgangsstoff, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:



Verwendet man gemäß Verfahren (B) O-[4-(3-Chlor-5-methyl)-pyridylacetyl]-hydroxyessigsäureethylester, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

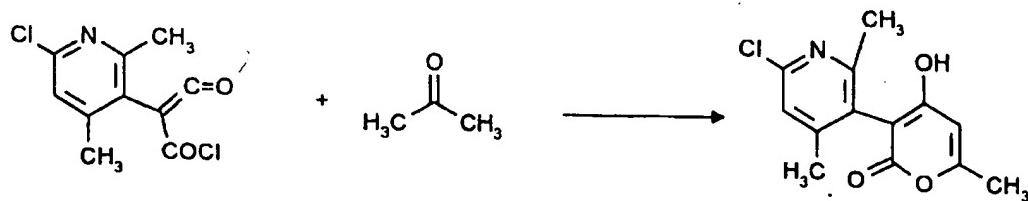


10 Verwendet man gemäß Verfahren (C) 2-[2-(3-Chlor-5-methyl)-pyridyl]-4-(4-methoxy)-benzylmercapto-4-methoxy-valeriansäure-ethylester, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

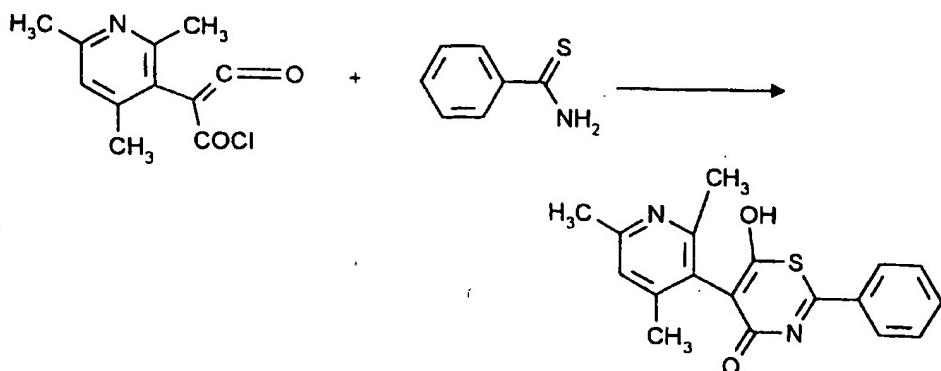


15 Verwendet man beispielsweise gemäß Verfahren (D) (Chlorcarbonyl)-2-[3-(6-Chlor-2,4-dimethyl)-pyridyl]-keten und Aceton als Ausgangsverbindungen, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch das folgende Reaktionsschema wiedergegeben werden:

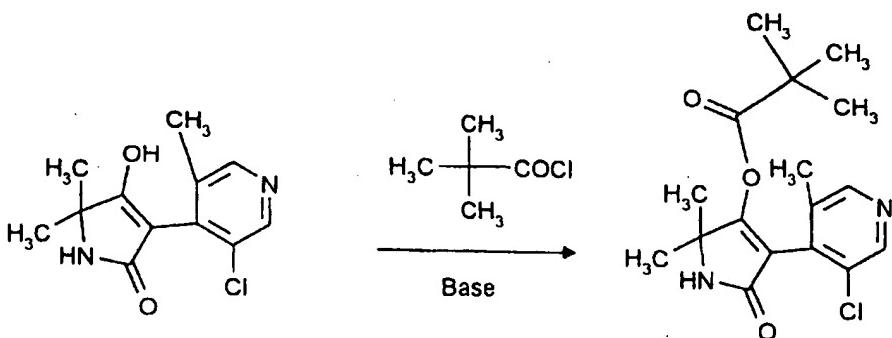
- 61 -



Verwendet man beispielsweise gemäß Verfahren (E) (Chlorcarbonyl)-2-[3-(2,4,6-trimethyl)-pyridyl]-keten und Thiobenzamid als Ausgangsverbindungen, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch das folgende Reaktionsschema wiedergegeben werden:

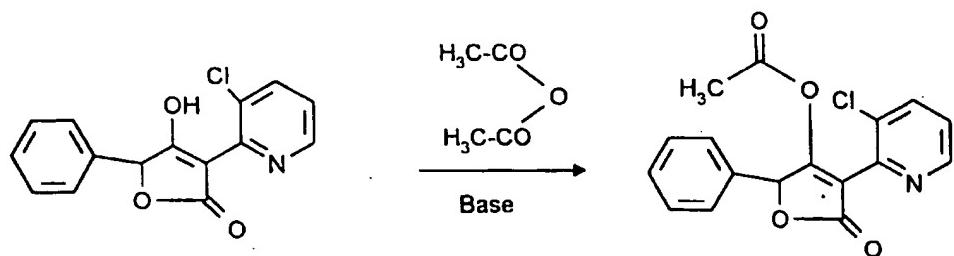


Verwendet man gemäß Verfahren (F α) 3-[4-(3-Chlor-5-methyl)-pyridyl]-5,5-dimethyl-pyrrolidin-2,4-dion und Pivaloylchlorid als Ausgangsstoffe, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

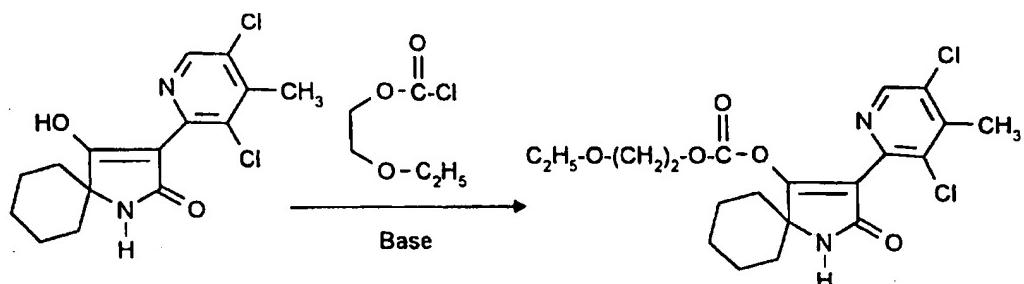


Verwendet man gemäß Verfahren (F) (Variante β) 3-[2-(3-Chlor)-pyridyl]-4-hydroxy-5-phenyl- Δ^3 -dihydrofuran-2-on und Acetanhydrid als Ausgangsverbindungen, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

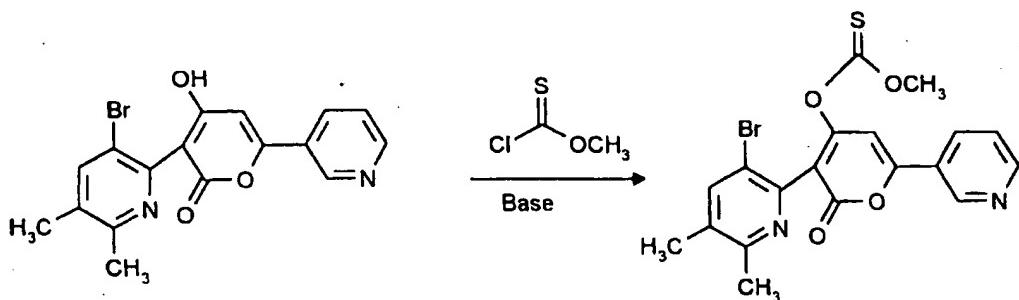
- 62 -



Verwendet man gemäß Verfahren (G) 8-[2-(3,5-Dichlor-4-methyl)-pyridyl]-5,5-pentamethylen-pyrrolidin-2,4-dion und Chlorameisensäureethoxyethylester als Ausgangsverbindungen, so kann der Verlauf des erfundungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

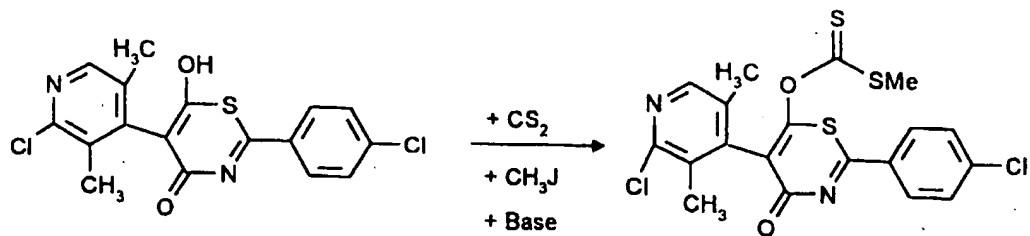


Verwendet man gemäß Verfahren (H), (Variante α) 3-[2-(3-Brom-5,6-dimethyl)-pyridyl]-4-hydroxy-6-(3-pyridyl)-pyron und Chlormonothioameisensäuremethylester als Ausgangsprodukte, so kann der Reaktionsverlauf folgendermaßen wiedergegeben werden:

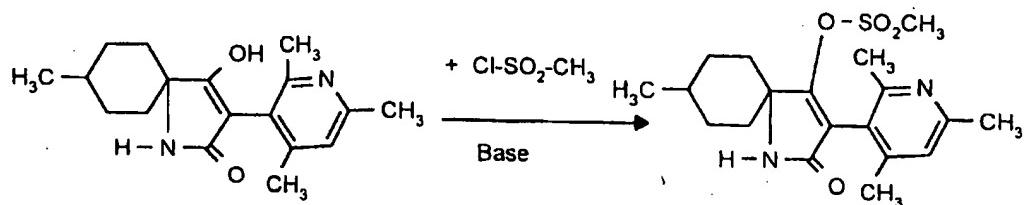


Verwendet man gemäß Verfahren (H), (Variante β) 5-[4-(2-Chlor-3,5-dimethyl)-pyridyl]-6-hydroxy-2-(4-chlorophenyl)-thiazin-4-on, Schwefelkohlenstoff und Methyliodid als Ausgangskomponenten, so kann der Reaktionsverlauf wie folgt wiedergegeben werden:

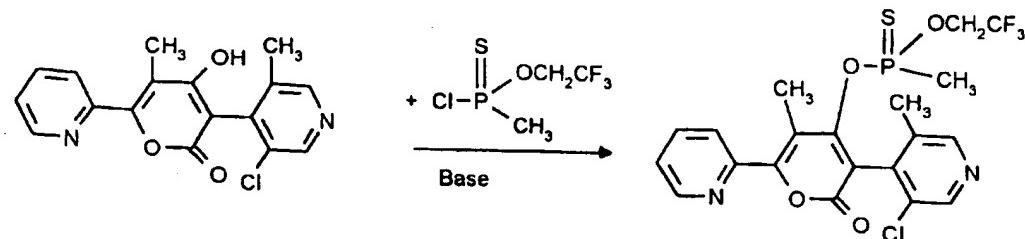
- 63 -



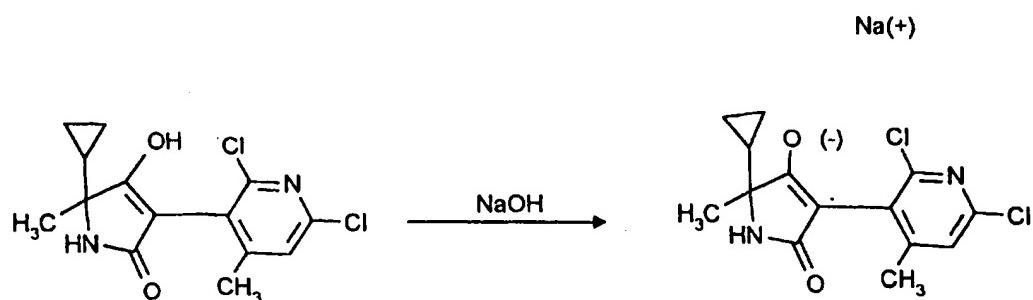
Verwendet man gemäß Verfahren (I) 2-[3-(2,4,6-Trimethyl)-pyridyl]-5,5[-(3-methyl)pentamethylen]-pyrrolidin-2,4-dion und Methansulfonsäurechlorid als Ausgangsprodukte, so kann der Reaktionsverlauf durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:



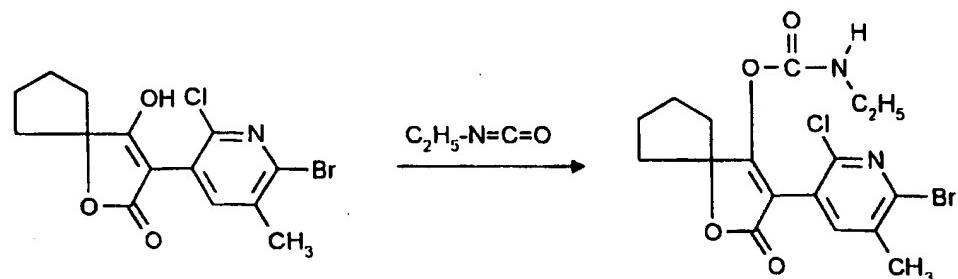
Verwendet man gemäß Verfahren (J) 2-[4-(3-Chlor-5-methyl)-pyridyl]-4-hydroxy-5-methyl-6-(2-pyridyl)-pyron und Methanthio-phosphonsäurechlorid-(2,2,2-trifluorethylester) als Ausgangsprodukte, so kann der Reaktionsverlauf durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:



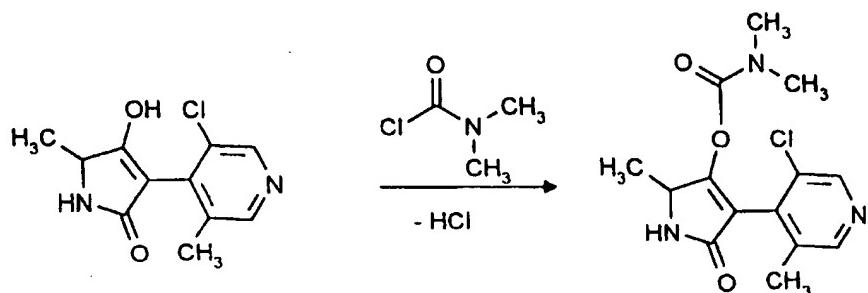
Verwendet man gemäß Verfahren (K) 3-[3-(2,6-Dichlor)-4-methylpyridyl]-5-cyclopropyl-5-methyl-pyrrolidin-2,4-dion und NaOH als Komponenten, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:



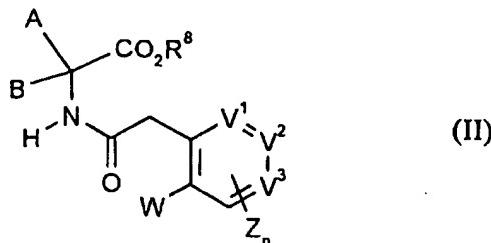
Verwendet man gemäß Verfahren (L) (Variante α) 3-[3-(2-Chlor-6-brom-5-methyl)-pyridyl]-4-hydroxy-5,5-tetramethylen- Δ^3 -dihydro-furan-2-on und Ethylisocyanat als Ausgangsprodukte, so kann der Reaktionsverlauf durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:



Verwendet man gemäß Verfahren (L) (Variante β) 3-[4-(3-Chlor-5-methyl)-pyridyl]-5-methyl-pyrrolidin-2,4-dion und Dimethylcarbamidsäurechlorid als Ausgangsprodukte, so kann der Reaktionsverlauf durch folgendes Schema wieder-
gegeben werden:



Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (A) als Ausgangsstoffe benötigten Verbindungen der Formel (II)



in welcher

- 5 A, B, W, X, Z, V¹, V², V³, n und R⁸ die oben angegebenen Bedeutungen haben,
sind neu.

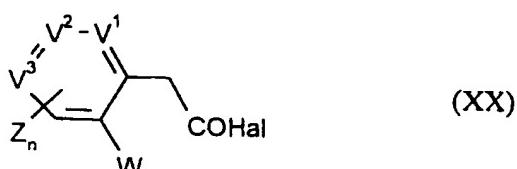
Man erhält die Acylaminosäureester der Formel (II) beispielsweise, wenn man Aminosäurederivate der Formel (XIX)



10 in welcher

A, B und R⁸ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit substituierten Pyridylessigsäurehalogeniden der Formel (XX)



in welcher

- 15 W, V¹, V², V³, n und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und

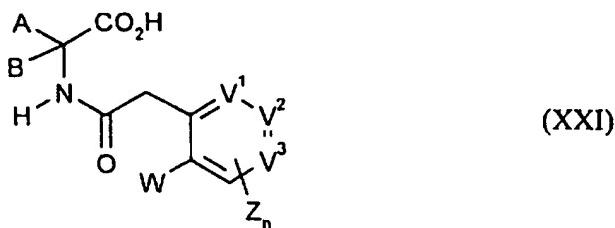
- 66 -

Hal für Chlor oder Brom steht,

acyliert (Chem. Reviews 52, 237-416 (1953); Bhattacharya, Indian J. Chem. 6, 341-5, 1968)

oder wenn man Acylaminosäuren der Formel (XXI)

5



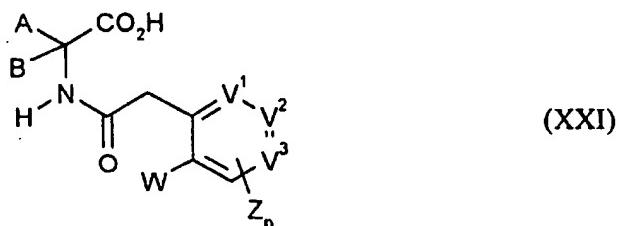
in welcher

A, B, W, V¹, V², V³, n und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

verestert (Chem. Ind. (London) 1568 (1968)).

Die Verbindungen der Formel (XXI)

10

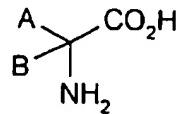


in welcher

A, B, W, V¹, V², V³, n und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

sind neu.

Man erhält die Verbindungen der Formel (XXI), wenn man Aminosäuren der 15 Formel (XXII)



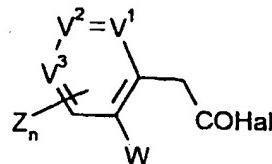
(XXII)

in welcher

A und B die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit substituierten Pyridylessigsäurehalogeniden der Formel (XX)

5



(XX)

in welcher

W, V¹, V², V³, n und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und

Hal für Chlor oder Brom steht,

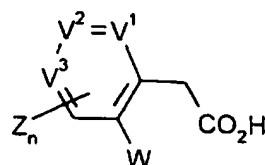
10

nach Schotten-Baumann acyliert (Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1977, S. 505).

Die Verbindungen der Formel (XX) sind teilweise neu. Sie lassen sich nach bekannten Verfahren herstellen.

Man erhält die Verbindungen der Formel (XX) beispielsweise, indem man substituierte Pyridylessigsäuren der Formel (XXIII)

15



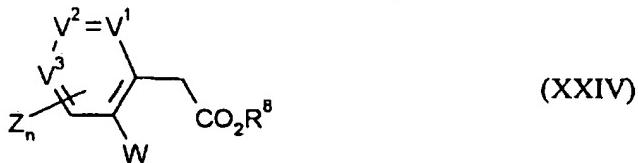
(XXIII)

in welcher

W, V¹, V², V³, n und Z die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Halogenierungsmitteln (z.B. Thionylchlorid, Thionylbromid, Oxalylchlorid, Phosgen, Phosphortrichlorid, Phosphortribromid oder Phosphorpentachlorid) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels (z.B. gegebenenfalls chlorierten aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen wie Toluol oder Methylenchlorid) bei Temperaturen von -20°C bis 150°C, bevorzugt von -10°C bis 100°C, umsetzt.

Die Verbindungen der Formel (XXIII) sind teilweise neu. Sie lassen sich nach literaturbekannten Verfahren herstellen (siehe z.B. Organikum 15. Auflage, S. 533, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1977 und die Herstellungsbeispiele). Man erhält die Verbindungen der Formel (XXIII) beispielsweise, indem man substituierte Pyridylessigsäureester der Formel (XXIV)



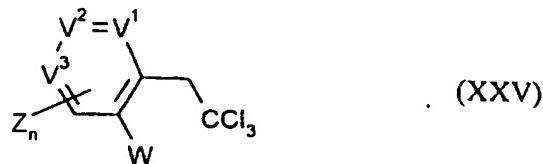
in welcher

W , V^1 , V^2 , V^3 , n , Z und R^8 die oben angegebene Bedeutung haben,

- in Gegenwart einer Säure (z.B. einer anorganischen Säure wie Chlorwasserstoffsäure) oder einer Base (z.B. eines Alkalihydroxids wie Natrium- oder Kaliumhydroxid) und gegebenenfalls eines Verdünnungsmittels (z.B. eines wässrigen Alkohols wie Methanol oder Ethanol) bei Temperaturen zwischen 0°C und 150°C, bevorzugt zwischen 20°C und 100°C, hydrolysiert.
- Die Verbindungen der Formel (XXIV) sind teilweise neu. Sie lassen sich nach im Prinzip bekannten Verfahren herstellen.

Man erhält die Verbindungen der Formel (XXIV) beispielsweise, indem man substituierte 1,1,1-Trichlor-2-pyridylethane der Formel (XXV)

- 69 -



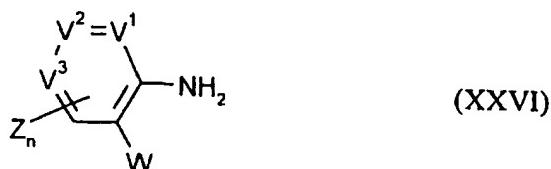
in welcher

W, V¹, V², V³, n und Z die oben angegebene Bedeutung haben,

- 5 zunächst mit Alkoholaten (z.B. Alkalimetallalkoholaten wie Natriummethylat oder Natriumethylat) in Gegenwart eines Verdünnungsmittels (z.B. dem vom Alkoholat abgeleiteten Alkohol) bei Temperaturen zwischen 0°C und 150°C, bevorzugt zwischen 20°C und 120°C, und anschließend mit einer Säure (bevorzugt eine anorganische Säure wie z.B. Schwefelsäure) bei Temperaturen zwischen -20°C und 150°C, bevorzugt 0°C und 100°C, umsetzt (vgl. DE 3 314 249).

- 10 Die Verbindungen der Formel (XXV) sind neu. Sie lassen sich nach im Prinzip bekannten Verfahren herstellen.

Man erhält die Verbindungen der Formel (XXV) beispielsweise, wenn man Aminopyridine der Formel (XXVI)



- 15 in welcher

W, V¹, V², V³, n und Z die oben angegebene Bedeutung haben,

in Gegenwart eines Alkylnitrts der Formel (XXVII)



in welcher

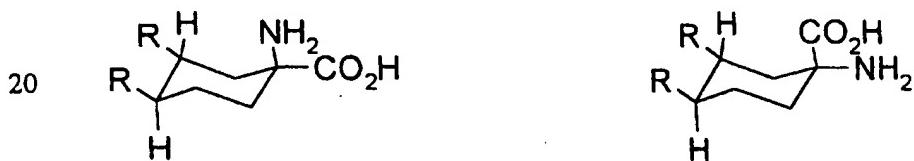
- 20 R^{21} für Alkyl, bevorzugt C₁-C₆-Alkyl steht,

in Gegenwart von Kupfer(II)-chlorid und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels (z.B. eines aliphatischen Nitrils wie Acetonitril) bei einer Temperatur von -20°C bis 80°C, bevorzugt 0°C bis 60°C, mit Vinylidenchlorid ($\text{CH}_2=\text{CCl}_2$) umsetzt.

- 5 Die Verbindungen der Formeln (XXVI) und (XXVII) sind bekannte Verbindungen der Organischen Chemie. Kupfer(II)-chlorid und Vinylidenchlorid sind lange bekannt und käuflich.

- 10 Die Verbindungen der Formeln (XIX) und (XXII) sind teilweise bekannt und/oder lassen sich nach bekannten Verfahren darstellen (siehe z.B. Compagnon, Ann. Chim. (Paris) [14] §, S. 11-22, 23-27 (1970)).

- 15 Die substituierten cyclischen Aminocarbonsäuren der Formel (XXIIa), in der A und B einen Ring bilden, sind im allgemeinen nach der Bucherer-Bergs-Synthese oder nach der Strecker-Synthese erhältlich und fallen dabei jeweils in unterschiedlichen Isomerenformen an. So erhält man nach den Bedingungen der Bucherer-Bergs-Synthese vorwiegend die Isomeren (im folgenden der Einfachheit halber als β bezeichnet), in welchen die Reste R und die Carboxylgruppe äquatorial stehen, während nach den Bedingungen der Strecker-Synthese vorwiegend die Isomeren (im folgenden der Einfachheit halber als α bezeichnet) anfallen, bei denen die Aminogruppe und die Reste R äquatorial stehen.



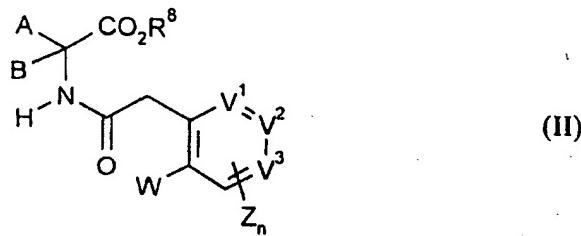
Bucherer-Bergs-Synthese
(β -Isomeres)

Strecker-Synthese
(α -Isomeres)

(L. Munday, J. Chem. Soc. 4372 (1961); J.T. Eward, C. Jitrangeri, Can. J. Chem. 53, 3339 (1975).

- 25 Weiterhin lassen sich die bei dem obigen Verfahren (A) verwendeten Ausgangsstoffe der Formel (II)

- 71 -



in welcher

A, B, W, V¹, V², V³, n, Z und R⁸ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

herstellen, wenn man Aminonitrile der Formel (XXVIII)

5



in welcher

A und B die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit substituierten Pyridylessigsäurehalogeniden der Formel (XX)

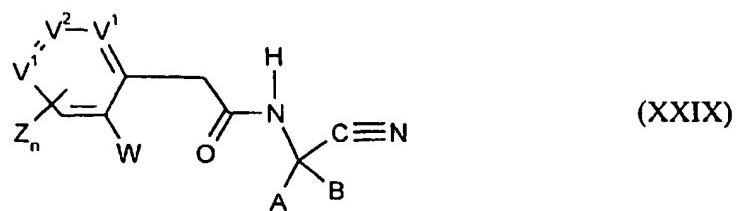
10

in welcher

W, V¹, V², V³, n, Z und Hal die oben angegebenen Bedeutungen haben,

zu Verbindungen der Formel (XXIX)





in welcher

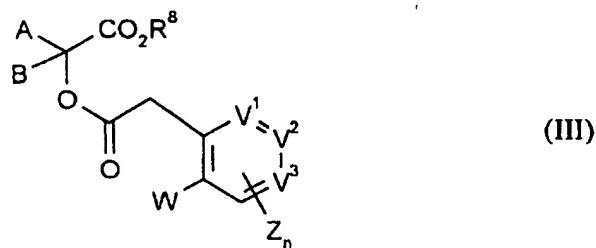
A, B, W, V¹, V², V³, n und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

umsetzt,

5 und diese anschließend einer sauren Alkoholyse unterwirft.

Die Verbindungen der Formel (XXIX) sind ebenfalls neu.

Die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (B) als Ausgangsstoffe benötigten Verbindungen der Formel (III)



10 in welcher

A, B, W, V¹, V², V³, n, Z und R⁸ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

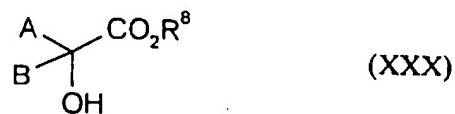
sind neu.

Sie lassen sich nach im Prinzip bekannten Methoden in einfacher Weise herstellen.

Man erhält die Verbindungen der Formel (III) beispielsweise, wenn man

15 2-Hydroxycarbonsäureester der Formel (XXX)

- 73 -

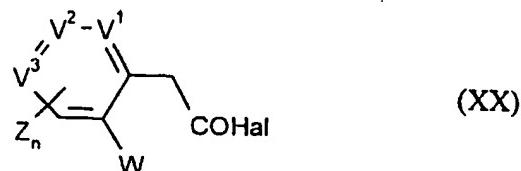


in welcher

A, B und R⁸ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit substituierten Pyridylessigsäurehalogeniden der Formel (XX)

5



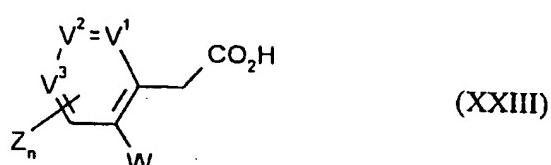
in welcher

W, V¹, V², V³, n, Z und Hal die oben angegebenen Bedeutungen haben,acyliert (Chem. Reviews 52, 237-416 (1953)).

Weiterhin erhält man Verbindungen der Formel (III), wenn man

10

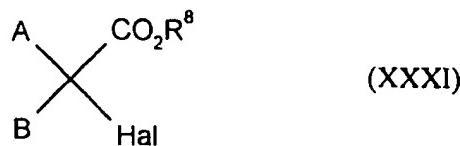
substituierte Pyridylessäuren der Formel (XXIII)



in welcher

W, V¹, V², V³, n und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,mit α -Halogencarbonsäureestern der Formel (XXXI)

- 74 -



in welcher

A, B und R⁸ die oben angegebenen Bedeutungen haben und

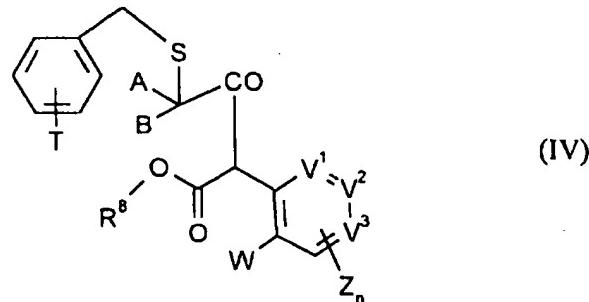
Hal für Chlor oder Brom steht,

5 alkyliert.

Die Verbindungen der Formel (XXXI) sind käuflich oder in einfacher Weise nach bekannten Methoden herstellbar.

Die bei dem obigen Verfahren (C) als Ausgangsstoffe benötigten Verbindungen der Formel (IV)

10



in welcher

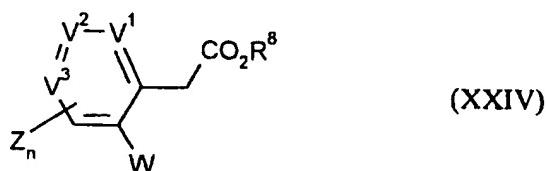
A, B, T, W, V¹, V², V³, n, Z und R⁸ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

sind neu.

15 Sie lassen sich nach im Prinzip bekannten Methoden herstellen.

Man erhält die Verbindungen der Formel (IV) beispielsweise, wenn man

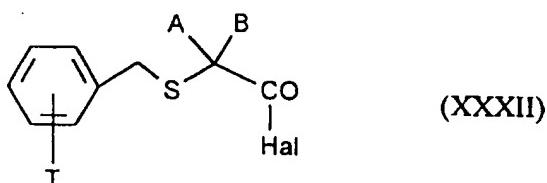
substituierte Pyridylessigsäureester der Formel (XXIV)



in welcher

W, V¹, V², V³, n, R⁸ und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

- 5 mit 2-Benzylthio-carbonsäurehalogeniden der Formel (XXXII)



in welcher

A, B und T die oben angegebenen Bedeutungen haben und

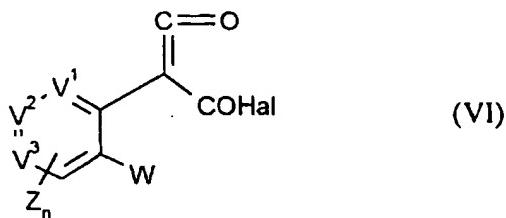
Hal für Halogen (insbesondere Chlor oder Brom) steht,

- 10 in Gegenwart von starken Basen acyliert (siehe z.B. M.S. Chambers, E.J. Thomas, D.J. Williams, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1987), 1228).

Die Benzylthio-carbonsäurehalogenide der Formel (XXXII) sind teilweise bekannt und/oder lassen sich nach bekannten Verfahren herstellen (J. Antibiotics (1983), 26, 1589).

- 15 Die beim Verfahren (D) als Ausgangsstoffe benötigten Halogencarbonylketene der Formel (VI) sind neu. Sie lassen sich nach im Prinzip bekannten Methoden in einfacher Weise herstellen (vgl. beispielsweise Org. Prep. Proced. Int., 7, (4), 155-158, 1975 und DE 1 945 703). Man erhält die Verbindungen der Formel (VI)

- 76 -



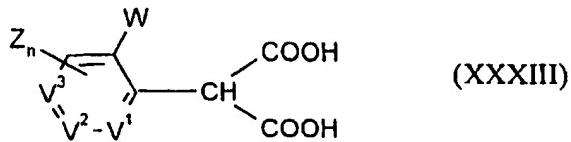
in welcher

W, V¹, V², V³, n und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und

Hal für Chlor oder Brom steht,

5 wenn man

substituierte Pyridylmalonsäuren der Formel (XXXIII)

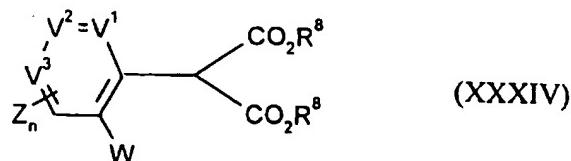


in welcher

W, V¹, V², V³, n und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

10 mit Säurehalogeniden, wie beispielsweise Thionylchlorid, Phosphor(V)chlorid, Phosphor(III)chlorid, Oxalylchlorid, Phosgen oder Thionylbromid gegebenenfalls in Gegenwart von Katalysatoren, wie beispielsweise Diethylformamid, Methyl-Sterylformamid oder Triphenylphosphin und gegebenenfalls in Gegenwart von Basen wie z.B. Pyridin oder Triethylamin, bei einer Temperatur zwischen -20°C
15 und 200°C, bevorzugt zwischen 0°C und 150°C, umsetzt.

Die substituierten Pyridylmalonsäuren der Formel (XXXIII) sind neu. Sie lassen sich aber in einfacher Weise nach bekannten Verfahren herstellen (vgl. z.B. Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1977, S. 517 ff), z.B. aus substituierten Pyridylmalonsäureestern der Formel (XXXIV)

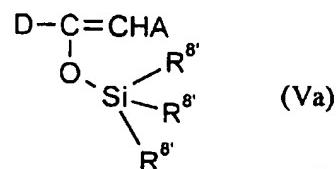
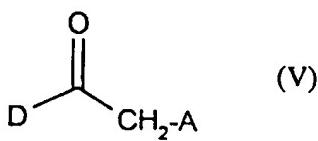


in welcher

W, V¹, V², V³, n, Z und R⁸ die oben angegebene Bedeutung haben,

durch Verseifung erhalten.

- 5 Die für das erfindungsgemäße Verfahren (E) als Ausgangsstoffe benötigten Carbonylverbindungen der Formel (V) oder deren Silylenolether der Formel (Va)



in welchen

A, D und R⁸ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

- 10 sind käufliche, allgemeine bekannte oder nach bekannten Verfahren zugängliche Verbindungen.

- 15 Die Herstellung der zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (E) als Ausgangsstoffe benötigten Ketensäurechloride der Formel (VI) wurden bereits beim erfindungsgemäßen Verfahren (D) beschrieben. Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (E) benötigten Thioamide der Formel (VII)

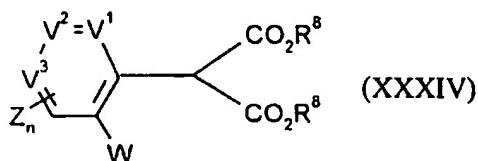


in welcher

A die oben angegebene Bedeutung hat,

sind allgemein in der Organischen Chemie bekannte Verbindungen.

Die Malonsäureester der Formel (XXXIV)



in welcher

5 R⁸, W, V¹, V², V³, n und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

sind neu. Sie lassen sich nach allgemein bekannten Methoden der Organischen Chemie darstellen (vgl. z.B. Tetrahedron Lett. 27, 2763 (1986) und Organikum VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1977, S. 587 ff.).

10 Die zur Durchführung der erfundungsgemäßen Verfahren (F), (G), (H), (I), (J), (K) und (L) außerdem als Ausgangsstoffe benötigten Säurehalogenide der Formel (VIII), Carbonsäureanhydride der Formel (IX), Chlorameisensäureester oder Chlorameisensäurethioester der Formel (X), Chlormonothioameisensäureester oder Chlordithioameisensäureester der Formel (XI), Alkylhalogenide der Formel (XII), Sulfonsäurechloride der Formel (XIII), Phosphorverbindungen der Formel (XIV) 15 und Metallhydroxide, Metallalkoxide oder Amine der Formel (XV) und (XVI) und Isocyanate der Formel (XVII) und Carbamidsäurechloride der Formel (XVIII) sind 20 allgemein bekannte Verbindungen der organischen bzw. anorganischen Chemie.

20 Die Verbindungen der Formeln (V), (Va), (VII) bis (XIX), (XXII), (XXVIII), (XXX), (XXXI), (XXXII), sind darüber hinaus aus den eingangs zitierten Patentanmeldungen bekannt und/oder lassen sich nach den dort angegebenen Methoden herstellen.

25 Das Verfahren (A) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (II), in welcher A, B, W, V¹, V², V³, n, Z und R⁸ die oben angegebenen Bedeutungen haben, in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base einer intramolekularen Kondensation unterwirft.

- Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (A) alle gegenüber den Reaktionsteilnehmern inerten organischen Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Toluol und Xylo, ferner Ether, wie Dibutylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Glykoldimethylether und Diglykoldimethylether, außerdem polare Lösungsmittel, wie Dimethylsulfoxid, Sulfolan, Dimethylformamid und N-Methyl-pyrrolidon, sowie Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol, Iso-Propanol, Butanol, Iso-Butanol und tert.-Butanol.
- 5
- Als Base (Deprotonierungsmittel) können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (A) alle üblichen Protonenakzeptoren eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Alkalimetall- und Erdalkalimetallocide, -hydroxide und -carbonate, wie Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Magnesiumoxid, Calciumoxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat, die auch in Gegenwart von Phasentransferkatalysatoren wie z.B. Triethylbenzylammoniumchlorid, Tetrabutylammoniumbromid, Adogen 464 (= Methyltrialkyl(C₈-C₁₀)ammoniumchlorid) oder TDA 1 (= Tris-(methoxyethoxyethyl)-amin) eingesetzt werden können. Weiterhin können Alkalimetalle wie Natrium oder Kalium verwendet werden. Ferner sind Alkalimetall- und Erdalkalimetallamide und -hydride, wie Natriumamid, Natriumhydrid und Calciumhydrid, und außerdem auch Alkalimetallalkoholate, wie Natriummethylat, Natriumethylat und Kalium-tert.-butylat einsetzbar.
- 10
- 15
- 20
- Die Reaktionstemperatur kann bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (A) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -70°C und 150°C, vorzugsweise zwischen -50°C und 100°C.
- 25
- Das erfindungsgemäße Verfahren (A) wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt.
- Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (A) setzt man die Reaktionskomponente der Formel (II) und die deprotonierende Base im allgemeinen in äquimolaren bis etwa doppeltäquimolaren Mengen ein. Es ist jedoch auch möglich, die eine oder andere Komponente in einem größeren Überschuß (bis zu 3 Mol) zu verwenden.
- 30
- Das Verfahren (B) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (III), in welcher A, B, W, V¹, V², V³, n, Z und R^k die oben angegebenen

Bedeutungen haben, in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base intramolekular kondensiert.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (B) alle gegenüber den Reaktionsteilnehmern inerten organischen Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Toluol und Xylol, ferner Ether, wie Dibutylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Glykoldimethylether und Diglykoldimethylether, außerdem polare Lösungsmittel, wie Dimethylsulfoxid, Sulfolan, Dimethylformamid und N-Methyl-pyrrolidon. Weiterhin können Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol, Iso-Propanol, Butanol, Iso-Butanol und 10 tert.-Butanol eingesetzt werden.

Als Base (Deprotonierungsmittel) können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (B) alle üblichen Protonenakzeptoren eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Alkalimetall- und Erdalkalimetalloxide, -hydroxide und -carbonate, wie Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Magnesiumoxid, Calcium-oxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat, die auch in Gegenwart von Phasentransferkatalysatoren wie z.B. Triethylbenzylammoniumchlorid, Tetrabutylammoniumbromid, Adogen 464 (= Methyltrialkyl(C₈-C₁₀)ammoniumchlorid) oder TDA 1 (= Tris-(methoxyethoxyethyl)-amin) eingesetzt werden können. Weiterhin können Alkalimetalle wie Natrium oder Kalium verwendet werden. 20 Ferner sind Alkalimetall- und Erdalkalimetallamide und -hydride, wie Natrium-amid, Natriumhydrid und Calciumhydrid, und außerdem auch Alkalimetallalkoholate, wie Natriummethylat, Natriumethylat und Kalium-tert.-butylat einsetzbar.

Die Reaktionstemperatur kann bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (B) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -75°C und 150°C, vorzugsweise zwischen 25 -50°C und 100°C.

Das erfindungsgemäße Verfahren (B) wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (B) setzt man die Reaktionskomponenten der Formel (III) und die deprotonierenden Basen im allgemeinen in etwa äquimolaren Mengen ein. Es ist jedoch auch möglich, die eine

oder andere Komponente in einem größeren Überschuß (bis zu 3 Mol) zu verwenden.

Das Verfahren (C) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (IV) in welcher A, B, T, W, V¹, V², V³, n, Z und R⁸ die oben angegebene Bedeutung haben, in Gegenwart einer Säure und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels intramolekular cyclisiert.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (C) alle gegenüber den Reaktionsteilnehmern inerten organischen Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Toluol und Xylol, ferner halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Dichlormethan, Chloroform, Ethylenchlorid, Chlorbenzol, Dichlorbenzol, außerdem polare Lösungsmittel, wie Dimethylsulfoxid, Sulfolan, Dimethylformamid und N-Methyl-pyrrolidon. Weiterhin können Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol, iso-Propanol, Butanol, Isobutanol, tert.-Butanol eingesetzt werden.

Gegebenenfalls kann auch die eingesetzte Säure als Verdünnungsmittel dienen.

Als Säure können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (C) alle üblichen anorganischen und organischen Säuren eingesetzt werden, wie z.B. Halogenwasserstoffsäuren, Schwefelsäure, Alkyl-, Aryl- und Haloalkylsulfonsäuren, insbesondere werden halogenierte Alkylcarbonsäuren wie z.B. Trifluoressigsäure verwendet.

Die Reaktionstemperatur kann bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (C) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 250°C, vorzugsweise zwischen 50°C und 150°C.

Das erfindungsgemäße Verfahren (C) wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (C) setzt man die Reaktionskomponenten der Formel (IV) und die Säure z.B. in äquimolaren Mengen ein. Es ist jedoch gegebenenfalls auch möglich, die Säure in katalytischen Mengen einzusetzen.

Das erfindungsgemäße Verfahren (D) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Carbonylverbindungen der Formel (V) oder deren Silylenolether der Formel (Va), in welchen A und B die oben angegebene Bedeutung haben, mit Ketensäurehalogeniden der Formel (VI), in welcher W, V¹, V², V³, n und Z die oben angegebene Bedeutung haben, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors umsetzt.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (D) alle gegenüber den Reaktionsteilnehmern inerten organischen Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie o-Dichlorbenzol, Tetralin, Toluol und Xylol, ferner Ether, wie Dibutylether, Glykoldimethylether und Diglykoldimethylether, außerdem polare Lösungsmittel, wie Dimethylsulfoxid, Sulfolan, Dimethylformamid oder N-Methyl-pyrrolidon.

Als Säureakzeptoren können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (D) alle üblichen Säureakzeptoren verwendet werden.

Vorzugsweise verwendbar sind tertiäre Amine, wie Triethylamin, Pyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicycloundecen (DBU), Diazabicyclononen (DBN), Hünig-Base oder N,N-Dimethyl-anilin.

Die Reaktionstemperatur kann bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (D) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Zweckmäßigerweise arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 250°C, vorzugsweise zwischen 50°C und 220°C.

Das erfindungsgemäße Verfahren (D) wird vorzugsweise unter Normalsdruck durchgeführt.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (D) setzt man die Reaktionskomponenten der Formeln (V) und (VI) und gegebenenfalls den Säureakzeptor im allgemeinen in etwa äquimolaren Mengen ein. Es ist jedoch auch möglich, die eine oder andere Komponente in einem größeren Überschuß (bis zu 5 Mol) zu verwenden.

Das erfindungsgemäße Verfahren (E) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Thioamide der Formel (VII), in welcher A die oben angegebene Bedeutung hat, mit

Ketensäurehalogeniden der Formel (VI), in welcher W, V¹, V², V³, n und Z die oben angegebene Bedeutung haben, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors umsetzt.

- Als Verdünnungsmittel können bei der erfindungsgemäßen Verfahrensvariante (E) alle inerten organischen Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie o-Dichlorbenzol, Tetralin, Toluol und Xylol, ferner Ether, wie Dibutylether, Glykoldimethylether und Diglykoldimethylether, außerdem polare Lösungsmittel, wie Dimethylsulfoxid, Sulfolan, Dimethylformamid und N-Methyl-pyrrolidon.
- 10 Als Säureakzeptoren können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (E) alle üblichen Säureakzeptoren verwendet werden.
- Vorzugsweise verwendbar sind tertiäre Amine, wie Triethylamin, Pyridin, Diaza-bicyclooctan (DABCO), Diazabicycloundecan (DBU), Diazabicyclononen (DBN), Hünig-Base und N,N-Dimethyl-anilin.
- 15 Die Reaktionstemperatur kann bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (E) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Zweckmäßigerweise arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 250°C, vorzugsweise zwischen 20°C und 220°C.
- 20 Das erfindungsgemäße Verfahren (E) wird zweckmäßigerweise unter Normaldruck durchgeführt.
- Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (E) setzt man die Reaktionskomponenten der Formeln (VII) und (VI) und gegebenenfalls die Säureakzeptoren im allgemeinen in etwa äquimolaren Mengen ein. Es ist jedoch auch möglich, die eine oder andere Komponente in einem größeren Überschuß (bis zu 5 Mol) zu verwenden.
- 25 Das Verfahren (Fα) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-5-a) jeweils mit Carbonsäurehalogeniden der Formel (VIII) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (F α) alle gegenüber den Säurehalogeniden inerten Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Benzin, Benzol, Toluol, Xylol und Tetralin, ferner Halogenkohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid, Chloroform, 5 Tetrachlorkohlenstoff, Chlorbenzol und o-Dichlorbenzol, außerdem Ketone, wie Aceton und Methylisopropylketon, weiterhin Ether, wie Diethylether, Tetrahydrofuran und Dioxan, darüber hinaus Carbonsäureester, wie Ethylacetat, und auch stark polare Solventien, wie Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid und Sulfolan. Wenn die Hydrolysestabilität des Säurehalogenids es zuläßt, kann die 10 Umsetzung auch in Gegenwart von Wasser durchgeführt werden.

Als Säurebindemittel kommen bei der Umsetzung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren (F α) alle üblichen Säureakzeptoren in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind tertiäre Amine, wie Triethylamin, Pyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), 15 Diazabicycloundecen (DBU), Diazabicyclononen (DBN), Hünig-Base und N,N-Dimethyl-anilin, ferner Erdalkalimetalloxide, wie Magnesium- und Calciumoxid, außerdem Alkali- und Erdalkali-metall-carbonate, wie Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat sowie Alkalihydroxide wie Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid.

Die Reaktionstemperatur kann bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (F α) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -20°C und +150°C, vorzugsweise zwischen 0°C und 20 100°C.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (F α) werden die Ausgangsstoffe der Formeln (I-1-a) bis (I-5-a) und das Carbonsäurehalogenid der 25 Formel (VIII) im allgemeinen jeweils in angenähert äquivalenten Mengen verwendet. Es ist jedoch auch möglich, das Carbonsäurehalogenid in einem größeren Überschuß (bis zu 5 Mol) einzusetzen. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden.

Das Verfahren (F β) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der 30 Formeln (I-1-a) bis (I-5-a) jeweils mit Carbonsäureanhydriden der Formel (IX) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

- Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (F β) vorzugsweise diejenigen Verdünnungsmittel verwendet werden, die auch bei der Verwendung von Säurehalogeniden vorzugsweise in Betracht kommen. Im übrigen kann auch ein im Überschuß eingesetztes Carbonsäureanhydrid gleichzeitig als Verdünnungsmittel fungieren.
- Als gegebenenfalls zugesetzte Säurebindemittel kommen beim Verfahren (F β) vorzugsweise diejenigen Säurebindemittel in Frage, die auch bei der Verwendung von Säurehalogeniden vorzugsweise in Betracht kommen.
- Die Reaktionstemperatur kann bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (F β) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -20°C und +150°C, vorzugsweise zwischen 0°C und 100°C.
- Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (F β) werden die Ausgangsstoffe der Formeln (I-1-a) bis (I-5-a) und das Carbonsäureanhydrid der Formel (IX) im allgemeinen in jeweils angenähert äquivalenten Mengen verwendet. Es ist jedoch auch möglich, das Carbonsäureanhydrid in einem größeren Überschuß (bis zu 5 Mol) einzusetzen. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden.
- Im allgemeinen geht man so vor, daß man Verdünnungsmittel und im Überschuß vorhandenes Carbonsäureanhydrid sowie die entstehende Carbonsäure durch Destillation oder durch Waschen mit einem organischen Lösungsmittel oder mit Wasser entfernt.
- Das Verfahren (G) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-5-a) jeweils mit Chlorameisensäureestern oder Chlorameisensäurethioestern der Formel (X) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.
- Als Säurebindemittel kommen bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (G) alle üblichen Säureakzeptoren in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind tertiäre Amine, wie Triethylamin, Pyridin, DABCO, DBU, DBA, Hünig-Base und N,N-Dimethyl-anilin, ferner Erdalkalimetalloxide, wie Magnesium- und Calciumoxid, außerdem Alkali- und Erdalkalimetallcarbonate, wie Natriumcarbonat, Kalium-

carbonat und Calciumcarbonat sowie Alkalihydroxide wie Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (G) alle gegenüber den Chlorameisensäureestern bzw. Chlorameisensäurethioestern inerten Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Benzin, Benzol, Toluol, Xylol und Tetralin, ferner Halogenkohlenwasserstoffe, wie Methylchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenwasserstoff, Chlorbenzol und o-Dichlorbenzol, außerdem Ketone, wie Aceton und Methylisopropylketon, weiterhin Ether, wie Diethylether, Tetrahydrofuran und Dioxan, darüber hinaus Carbonsäureester, wie Ethylacetat, außerdem Nitrile wie Acetonitril und auch stark polare Solventien, wie Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid und Sulfolan.

Die Reaktionstemperatur kann bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (G) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Die Reaktionstemperatur liegt im allgemeinen zwischen -20°C und +100°C, vorzugsweise zwischen 15 0°C und 50°C.

Das erfindungsgemäße Verfahren (G) wird im allgemeinen unter Normalsdruck durchgeführt.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (G) werden die Ausgangsstoffe der Formeln (I-1-a) bis (I-5-a) und der entsprechende Chlorameisensäureester bzw. Chlorameisensäurethioester der Formel (X) im allgemeinen jeweils in angenehrt äquivalenten Mengen verwendet. Es ist jedoch auch möglich, die eine oder andere Komponente in einem größeren Überschuß (bis zu 2 Mol) einzusetzen. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden. Im allgemeinen geht man so vor, daß man ausgefallene Salze entfernt und das verbleibende Reaktionsgemisch durch Abziehen des Verdünnungsmittels einengt.

Das erfindungsgemäße Verfahren (H) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-5-a) jeweils mit ($H\alpha$) Verbindungen der Formel (XI) in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels oder ($H\beta$) Schwefelkohlenstoff und anschließend mit 30 Alkylhalogeniden der Formel (XII) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart einer Base umsetzt.

Beim Herstellungsverfahren (H α) setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formeln (I-1-a) bis (I-5-a) ca. 1 Mol Chlormonothioameisensäureester bzw. Chlor-dithioameisensäureester der Formel (XI) bei 0 bis 120°C, vorzugsweise bei 20 bis 60°C um.

- 5 Als gegebenenfalls zugesetzte Verdünnungsmittel kommen alle inerten polaren organischen Lösungsmittel in Frage, wie Ether, Amide, Sulfone, Sulfoxide, aber auch Halogenalkane.

Vorzugsweise werden Dimethylsulfoxid, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid oder Methylenechlorid eingesetzt.

- 10 Stellt man in einer bevorzugten Ausführungsform durch Zusatz von starken Deprotonierungsmitteln wie z.B. Natriumhydrid oder Kaliumtertiärbutylat das Enolatsalz der Verbindungen (I-1-a) bis (I-5-a) dar, kann auf den weiteren Zusatz von Säurebindemitteln verzichtet werden.

- 15 Werden Säurebindemittel eingesetzt, so kommen übliche anorganische oder organische Basen in Frage, beispielhaft seien Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Pyridin und Triethylamin aufgeführt.

Die Reaktion kann bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck durchgeführt werden, vorzugsweise wird bei Normaldruck gearbeitet. Die Aufarbeitung geschieht nach üblichen Methoden.

- 20 Beim Herstellungsverfahren (H β) setzt man pro Mol Ausgangsverbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-5-a) jeweils die äquimolare Menge bzw. einen Überschuss Schwefelkohlenstoff zu. Man arbeitet hierbei vorzugsweise bei Temperaturen von 0 bis 50°C und insbesondere bei 20 bis 30°C.

- 25 Oft ist es zweckmäßig zunächst aus den Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-5-a) durch Zusatz einer Base (wie z.B. Kaliumtertiärbutylat oder Natriumhydrid) das entsprechende Salz herzustellen. Man setzt die Verbindungen (I-1-a) bis (I-5-a) jeweils so lange mit Schwefelkohlenstoff um, bis die Bildung der Zwischenverbindung abgeschlossen ist, z.B. nach mehrstündigem Rühren bei Raumtemperatur.

Als Basen können beim Verfahren (H β) alle üblichen Protonenakzeptoren eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Alkalimetallhydride, Alkalimetallalkoholate, Alkali- oder Erdalkalimetallcarbonate oder -hydrogencarbonate oder Stickstoffbasen. Genannt seien beispielsweise Natriumhydrid, Natriummethanolat, 5 Natriumhydroxid, Calciumhydroxid, Kaliumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Triethylamin, Dibenzylamin, Diisopropylamin, Pyridin, Chinolin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN) und Diazabicycloundecen (DBU).

Als Verdünnungsmittel können bei diesem Verfahren alle üblichen Lösungsmittel verwendet werden.

10 Vorzugsweise sind verwendbar aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol oder Toluol, Alkohole wie Methanol, Ethanol, Isopropanol oder Ethylenglykol, Nitrile wie Acetonitril, Ether wie Tetrahydrofuran oder Dioxan, Amide wie Dimethylformamid oder andere polare Lösungsmittel wie Dimethylsulfoxid oder Sulfolan.

15 Die weitere Umsetzung mit dem Alkylhalogenid der Formel (XII) erfolgt vorzugsweise bei 0 bis 70°C und insbesondere bei 20 bis 50°C. Hierbei wird mindestens die äquimolare Menge Alkylhalogenid eingesetzt.

Man arbeitet bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck, vorzugsweise bei Normaldruck.

Die Aufarbeitung erfolgt wiederum nach üblichen Methoden.

20 Das erfindungsgemäße Verfahren (I) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-5-a) jeweils mit Sulfonsäurechloriden der Formel (XIII) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

25 Beim Herstellungsverfahren (I) setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formel (I-1-a) bis (I-5-a) ca. 1 Mol Sulfonsäurechlorid der Formel (XIII) bei -20 bis 150°C, vorzugsweise bei 0 bis 70°C um.

Das Verfahren (I) wird vorzugsweise in Gegenwart eines Verdünnungsmittels durchgeführt.

Als Verdünnungsmittel kommen alle inerten polaren organischen Lösungsmittel in Frage wie Ether, Amide, Ketone, Carbonsäureester, Nitrile, Sulfone, Sulfoxide oder halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid.

- 5 Vorzugsweise werden Dimethylsulfoxid, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, Methylenchlorid eingesetzt.

Stellt man in einer bevorzugten Ausführungsform durch Zusatz von starken Deprotonierungsmitteln (wie z.B. Natriumhydrid oder Kaliumtertiärbutylat) das Enolatsalz der Verbindungen (I-1-a) bis (I-5-a) dar, kann auf den weiteren Zusatz von Säurebindemitteln verzichtet werden.

- 10 Werden Säurebindemittel eingesetzt, so kommen übliche anorganische oder organische Basen in Frage, beispielhaft seien Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Pyridin und Triethylamin aufgeführt.

- 15 Die Reaktion kann bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck durchgeführt werden, vorzugsweise wird bei Normaldruck gearbeitet. Die Aufarbeitung geschieht nach üblichen Methoden.

Das erfindungsgemäße Verfahren (J) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-5-a) jeweils mit Phosphorverbindungen der Formel (XIV) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

- 20 Beim Herstellungsverfahren (J) setzt man zum Erhalt von Verbindungen der Formeln (I-1-e) bis (I-5-e) auf 1 Mol der Verbindungen (I-1-a) bis (I-5-a), 1 bis 2, vorzugsweise 1 bis 1,3 Mol der Phosphorverbindung der Formel (XIV) bei Temperaturen zwischen -40°C und 150°C, vorzugsweise zwischen -10 und 110°C um.

- 25 Das Verfahren (J) wird vorzugsweise in Gegenwart eines Verdünnungsmittels durchgeführt.

Als Verdünnungsmittel kommen alle inerten, polaren organischen Lösungsmittel in Frage wie Ether, Carbonsäureester, halogenierte Kohlenwasserstoffe, Ketone, Amide, Nitrile, Sulfone, Sulfoxide etc.

Vorzugsweise werden Acetonitril, Dimethylsulfoxid, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, Methylenechlorid eingesetzt.

Als gegebenenfalls zugesetzte Säurebindemittel kommen übliche anorganische oder organische Basen in Frage wie Hydroxide, Carbonate oder Amine. Beispielhaft 5 seien Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Pyridin und Triethylamin aufgeführt.

Die Umsetzung kann bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck durchgeführt werden, vorzugsweise wird bei Normaldruck gearbeitet. Die Aufarbeitung geschieht nach üblichen Methoden der Organischen Chemie. Die Endprodukte werden vorzugsweise durch Kristallisation, chromatographische Reinigung oder durch 10 sogenanntes "Andestillieren", d.h. Entfernung der flüchtigen Bestandteile im Vakuum gereinigt.

Das Verfahren (K) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-5-a) jeweils mit Metallhydroxiden bzw. Metallalkoxiden der 15 Formel (XV) oder Aminen der Formel (XVI), gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, umsetzt.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (K) vorzugsweise Ether wie Tetrahydrofuran, Dioxan, Diethylether oder aber Alkohole wie Methanol, Ethanol, Isopropanol, aber auch Wasser eingesetzt werden. Das 20 erfindungsgemäße Verfahren (K) wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt. Die Reaktionstemperatur liegt im allgemeinen zwischen -20°C und 100°C, vorzugsweise zwischen 0°C und 50°C.

Das erfindungsgemäße Verfahren (L) ist dadurch gekennzeichnet, daß man 25 Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-5-a) jeweils mit (L α) Verbindungen der Formel (XVII) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators oder (L β) mit Verbindungen der Formel (XVIII) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

Bei Herstellungsverfahren (L α) setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der 30 Formeln (I-1-a) bis (I-5-a) ca. 1 Mol Isocyanat der Formel (XVII) bei 0 bis 100°C, vorzugsweise bei 20 bis 50°C um.

Das Verfahren (L α) wird vorzugsweise in Gegenwart eines Verdünnungsmittels durchgeführt.

Als Verdünnungsmittel kommen alle inerten organischen Lösungsmittel in Frage, wie aromatische Kohlenwasserstoffe, halogenierte Kohlenwasserstoffe, Ether, 5 Amide, Nitrile, Sulfone oder Sulfoxide.

Gegebenenfalls können Katalysatoren zur Beschleunigung der Reaktion zugesetzt werden. Als Katalysatoren können sehr vorteilhaft zinnorganische Verbindungen, wie z.B. Dibutylzinnldaurat eingesetzt werden.

Es wird vorzugsweise bei Normaldruck gearbeitet.

10 Beim Herstellungsverfahren (L β) setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formeln (I-1-a) bis (I-5-a) ca. 1 Mol Carbamidsäurechlorid der Formel (XVIII) bei 0 bis 150°C, vorzugsweise bei 20 bis 70°C um.

15 Als gegebenenfalls zugesetzte Verdünnungsmittel kommen alle inerten polaren organischen Lösungsmittel in Frage wie Ether, Carbonsäureester, Nitrile, Ketone, Amide, Sulfone, Sulfoxide oder halogenierte Kohlenwasserstoffe.

Vorzugsweise werden Dimethylsulfoxid, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid oder Methylenechlorid eingesetzt.

20 Stellt man in einer bevorzugten Ausführungsform durch Zusatz von starken Deprotonierungsmitteln (wie z.B. Natriumhydrid oder Kaliumtertiärbutylat) das Enolatsalz der Verbindungen (I-1-a) bis (I-5-a) dar, kann auf den weiteren Zusatz von Säurebindemitteln verzichtet werden.

Werden Säurebindemittel eingesetzt, so kommen übliche anorganische oder organische Basen in Frage, beispielhaft seien Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Triethylamin oder Pyridin genannt.

25 Die Reaktion kann bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck durchgeführt werden, vorzugsweise wird bei Normaldruck gearbeitet. Die Aufarbeitung geschieht nach üblichen Methoden.

Die Wirkstoffe eignen sich zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, vorzugsweise Arthropoden und Nematoden, insbesondere Insekten und Spinnentieren, die in der Landwirtschaft, in Forsten, im Vorrats- und Materialschutz sowie auf dem Hygiene sektor vorkommen. Sie sind gegen normal sensible und resistente 5 Arten sowie gegen alle oder einzelne Entwicklungsstadien wirksam. Zu den oben erwähnten Schädlingen gehören:

Aus der Ordnung der Isopoda z.B. *Oniscus asellus*, *Armadillidium vulgare*, *Porcellio scaber*.

Aus der Ordnung der Diplopoda z.B. *Blaniulus guttulatus*

10 Aus der Ordnung der Chilopoda z.B. *Geophilus carpophagus*, *Scutigera spec.*

Aus der Ordnung der Symphyla z.B. *Scutigerella immaculata*.

Aus der Ordnung der Thysanura z.B. *Lepisma saccharina*.

Aus der Ordnung der Collembola z.B. *Onychiurus armatus*.

Aus der Ordnung der Orthoptera z.B. *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*,
15 *Leucophaea madera*e, *Blattella germanica*, *Acheta domesticus*, *Gryllotalpa spp.*,
Locusta migratoria migratorioides, *Melanoplus differentialis*, *Schistocerca gregaria*.

Aus der Ordnung der Dermaptera z.B. *Forficula auricularia*.

Aus der Ordnung der Isoptera z.B. *Reticulitermes spp.*

Aus der Ordnung der Anoplura z.B. *Phylloxera vastatrix*, *Pemphigus spp.*,
20 *Pediculus humanus corporis*, *Haematopinus spp.*, *Linognathus spp.*
Aus der Ordnung der Mallophaga z.B. *Trichodectes spp.*, *Damalinea spp.*
Aus der Ordnung der Thysanoptera z.B. *Hercinothrips femoralis*, *Thrips tabaci*.
Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. *Eurygaster spp.*, *Dysdercus intermedius*,
25 *Piesma quadrata*, *Cimex lectularius*, *Rhodnius prolixus*, *Triatoma spp.*

25 Aus der Ordnung der Homoptera z.B. *Aleurodes brassicae*, *Bemisia tabaci*,
Trialeurodes vaporariorum, *Aphis gossypii*, *Brevicoryne brassicae*, *Cryptomyzus*
ribis, *Aphis fabae*, *Doralis pomi*, *Eriosoma lanigerum*, *Hyalopterus arundinis*,
Macrosiphum avenae, *Myzus spp.*, *Phorodon humuli*, *Rhopalosiphum padi*,
Empoasca spp., *Euscelis bilobatus*, *Nephrotettix cincticeps*, *Lecanium corni*, *Sais-*
30 *setia oleae*, *Laodelphax striatellus*, *Nilaparvata lugens*, *Aonidiella aurantii*,
Aspidiotus hederae, *Pseudococcus spp.*, *Psylla spp.*

- Aus der Ordnung der Lepidoptera z.B. *Pectinophora gossypiella*, *Bupalus piniarius*, *Cheimatobia brumata*, *Lithocolletis blancardella*, *Hyponomeuta padella*, *Plutella maculipennis*, *Malacosoma neustria*, *Euproctis chrysorrhoea*, *Lymantria* spp., *Bucculatrix thurberiella*, *Phyllocnistis citrella*, *Agrotis* spp., *Euxoa* spp., *Feltia* spp., *Earias insulana*, *Heliothis* spp., *Spodoptera exigua*, *Mamestra brassicae*, *Panolis flammea*, *Prodenia litura*, *Spodoptera* spp., *Trichoplusia ni*, *Carcocapsa pomonella*, *Pieris* spp., *Chilo* spp., *Pyrausta nubilalis*, *Ephestia kuehniella*, *Galleria mellonella*, *Tineola bisselliella*, *Tinea pellionella*, *Hofmannophila pseudospretella*, *Cacoecia podana*, *Capua reticulana*, *Choristoneura fumiferana*, *Clytia ambigua*, *Homona magnanima*, *Tortrix viridana*.
- Aus der Ordnung der Coleoptera z.B. *Anobium punctatum*, *Rhizopertha dominica*, *Acanthoscelides obtectus*, *Hylotrupes bajulus*, *Agelastica alni*, *Leptinotarsa decemlineata*, *Phaedon cochleariae*, *Diabrotica* spp., *Psylliodes chrysocephala*, *Epilachna varivestis*, *Atomaria* spp., *Oryzaephilus surinamensis*, *Anthonomus* spp., *Sitophilus* spp., *Otiorrhynchus sulcatus*, *Cosmopolites sordidus*, *Ceuthorrhynchus assimilis*, *Hypera postica*, *Dermestes* spp., *Trogoderma* spp., *Anthrenus* spp., *Attagenus* spp., *Lyctus* spp., *Meligethes aeneus*, *Ptinus* spp., *Niptus hololeucus*, *Gibbium psylloides*, *Tribolium* spp., *Tenebrio molitor*, *Agriotes* spp., *Conoderus* spp., *Melolontha melolontha*, *Amphimallon solstitialis*, *Costelytra zealandica*.
- Aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. *Diprion* spp., *Hoplocampa* spp., *Lasius* spp., *Monomorium pharaonis*, *Vespa* spp.
- Aus der Ordnung der Diptera z.B. *Aedes* spp., *Anopheles* spp., *Culex* spp., *Drosophila melanogaster*, *Musca* spp., *Fannia* spp., *Calliphora erythrocephala*, *Lucilia* spp., *Chrysomyia* spp., *Cuterebra* spp., *Gastrophilus* spp., *Hippobosca* spp., *Stomoxys* spp., *Oestrus* spp., *Hypoderma* spp., *Tabanus* spp., *Tannia* spp., *Bibio hortulanus*, *Oscinella frit*, *Phorbia* spp., *Pegomyia hyoscyami*, *Ceratitis capitata*, *Dacus oleae*, *Tipula paludosa*.
- Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. *Xenopsylla cheopis*, *Ceratophyllus* spp..
Aus der Ordnung der Arachnida z.B. *Scorpio maurus*, *Latrodectus mactans*.
- Aus der Ordnung der Acarina z.B. *Acarus siro*, *Argas* spp., *Ornithodoros* spp., *Germanyssus gallinae*, *Eriophyes ribis*, *Phyllocoptuta oleivora*, *Boophilus* spp., *Rhipicephalus* spp., *Amblyomma* spp., *Hyalomma* spp., *Ixodes* spp., *Psoroptes*

spp., Chorioptes spp., Sarcoptes spp., Tarsonemus spp., Bryobia praetiosa, Panonychus spp., Tetranychus spp..

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe zeichnen sich durch eine hohe insektizide und akarizide Wirksamkeit aus.

5 Sie lassen sich mit besonders gutem Erfolg zur Bekämpfung von pflanzen-schädigenden Insekten, wie beispielsweise gegen die Larven des Meerettich-blattkäfers (*Phaedon cochleariae*) oder gegen die Larven der grünen Reiszikade (*Nephrotettix cincticeps*) oder gegen die Raupen der Kohlschabe (*Plutella maculi-pennis*) einsetzen.

10 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können weiterhin als Defoliants, Desiccants, Krautabtötungsmittel und insbesondere als Unkrautvernichtungsmittel verwendet werden. Unter Unkraut im weitesten Sinne sind alle Pflanzen zu verstehen, die an Orten aufwachsen, wo sie unerwünscht sind. Ob die erfindungsgemäßen Stoffe als totale oder selektive Herbizide wirken, hängt im wesentlichen von der ange-wendeten Menge ab.

15 Die zur Unkrautbekämpfung notwendigen Dosierungen der erfindungsgemäßen Wirkstoffe liegen zwischen 0,001 und 10 kg/ha, vorzugsweise zwischen 0,005 und 5 kg/ha.

20 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können z.B. bei den folgenden Pflanzen ver-wendet werden:

25 Dikotyle Unkräuter der Gattungen: *Sinapis*, *Lepidium*, *Galium*, *Stellaria*, *Matricaria*, *Anthemis*, *Galinsoga*, *Chenopodium*, *Urtica*, *Senecio*, *Amaranthus*, *Portulaca*, *Xanthium*, *Convolvulus*, *Ipomoea*, *Polygonum*, *Sesbania*, *Ambrosia*, *Cirsium*, *Carduus*, *Sonchus*, *Solanum*, *Rorippa*, *Rotala*, *Lindernia*, *Lamium*, *Veronica*, *Abutilon*, *Emex*, *Datura*, *Viola*, *Galeopsis*, *Papaver*, *Centaurea*, *Trifolium*, *Ranunculus*, *Taraxacum*.

Dikotyle Kulturen der Gattungen: *Gossypium*, *Glycine*, *Beta*, *Daucus*, *Phaseolus*, *Pisum*, *Solanum*, *Linum*, *Ipomoea*, *Vicia*, *Nicotiana*, *Lycopersicon*, *Arachis*, *Brassica*, *Lactuca*, *Cucumis*, *Cucurbita*.

5 Monokotyle Unkräuter der Gattungen: Echinochloa, Setaria, Panicum, Digitaria, Phleum, Poa, Festuca, Eleusine, Brachiaria, Lolium, Bromus, Avena, Cyperus, Sorghum, Agropyron, Cycnodon, Monochoria, Fimbristylis, Sagittaria, Eleocharis, Scirpus, Paspalum, Ischaemum, Sphenoclea, Dactyloctenium, Agrostis, Alopecurus, Apera.

10 Monokotyle Kulturen der Gattungen: Oryza, Zea, Triticum, Hordeum, Avena, Secale, Sorghum, Panicum, Saccharum, Ananas, Asparagus, Allium.

15 Die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe ist jedoch keineswegs auf diese Gattungen beschränkt, sondern erstreckt sich in gleicher Weise auch auf andere Pflanzen.

20 Die Verbindungen eignen sich in Abhängigkeit von der Konzentration zur Totalunkrautbekämpfung z.B. auf Industrie- und Gleisanlagen und auf Wegen und Plätzen mit und ohne Baumbewuchs. Ebenso können die Verbindungen zur Unkrautbekämpfung in Dauerkulturen, z.B. Forst, Ziergehölz-, Obst, Wein-, Citrus-, Nuß-, Bananen-, Kaffee-, Tee-, Gummi-, Ölpalm-, Kakao-, Beerenfrucht- und Hopfenanlagen, auf Zier- und Sportrasen und Weideflächen und zur selektiven Unkrautbekämpfung in einjährigen Kulturen eingesetzt werden.

25 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe eignen sich sehr gut zur selektiven Bekämpfung monokotyler Unkräuter in dikotylen Kulturen im Vor- und Nachlaufverfahren. Sie können beispielsweise in Baumwolle oder Zuckerrüben mit sehr gutem Erfolg zur Bekämpfung von Schadgräser eingesetzt werden.

30 Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Spritzpulver, Suspensionen, Pulver, Stäubemittel, Pasten, lösliche Pulver, Granulate, Suspensions-Emulsions-Konzentrate, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe sowie Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen.

35 Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln.

Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylool, Toluol, oder Alkyl-naphthaline, chlorierte Aromaten und chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylen oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, mineralische und pflanzliche Öle, Alkohole, wie Butanol oder Glykol sowie deren Ether und Ester, Ketone wie Aceton, Methylethyleketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie
5 Wasser.
10

Als feste Trägerstoffe kommen in Frage:
z.B. Ammoniumsalze und natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und
15 Silikate, als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengeln; als Emulgier- und/oder schaumerzeugende Mittel kommen in
20 Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkylaryl-polyglykolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Einweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfatablaugen und Methylcellulose.

25 Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulvrig, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaline und Lecithine und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

30 Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metall-phthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

Der erfindungsgemäße Wirkstoff kann in seinen handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit anderen Wirkstoffen, wie Insektiziden, Lockstoffen, Sterilantien, Akariziden, Nematiziden, Fungiziden, wachstumsregulierenden Stoffen oder Herbiziden vorliegen. Zu den Insektiziden zählen beispielsweise Phosphorsäureester, Carbamate, Carbonsäureester, chlorierte Kohlenwasserstoffe, Phenylharnstoffe, durch Mikroorganismen hergestellte Stoffe u.a.

10 Besonders günstige Mischpartner sind z.B. die folgenden:

Fungizide:

2-Aminobutan; 2-Anilino-4-methyl-6-cyclopropyl-pyrimidin; 2',6'-Dibromo-2-methyl-4'-trifluoromethoxy-4'-trifluoro-methyl-1,3-thiazol-5-carboxanilid; 2,6-Dichloro-N-(4-trifluoromethylbenzyl)-benzamid; (E)-2-Methoxyimino-N-methyl-2-(2-phenoxyphenyl)-acetamid; 8-Hydroxyquinolinolsulfat; Methyl-(E)-2-{2-[6-(2-cyano-phenoxy)-pyrimidin-4-yloxy]-phenyl}-3-methoxyacrylat; Methyl-(E)-methoximino-[alpha-(o-tolyloxy)-o-tolyl]acetat; 2-Phenylphenol (OPP), Aldimorph, Ampropylfos, Anilazin, Azaconazol,
15 Benalaxyl, Benodanil, Benomyl, Binapacryl, Biphenyl, Bitertanol, Blasticidin-S, Bromuconazole, Bupirimate, Buthiobate, Calciumpolysulfid, Captafol, Captan, Carbendazim, Carboxin, Chinomethionat (Quinomethionat), Chloroneb, Chloropicrin, Chlorothalonil, Chlozolinat, Cufraneb, Cymoxanil, Cyproconazole, Cyprofuram, Dichlorophen, Diclobutrazol, Diclofluanid, Diclomezin, Dicloran, Diethofencarb, Difenoconazol, Dimethirimol, Dimethomorph, Diniconazol, Dinocap, Diphenylamin, Dipyrithion, Ditalimfos, Dithianon, Dodine, Drazoxolon, Edifenphos, Epoxyconazole, Ethirimol, Etridiazol, Fenarimol, Fenbuconazole, Fenfuram, Fenitropan, Fenpiclonil, Fenpropidin, Fenpropimorph, Fentinacetat, Fenthydroxyd, Ferbam, Ferimzone, Fluazinam, Fludioxonil, Fluoromide, Fluquinconazole, Flusilazole, Flusulfamide, Flutolanil, Flutriafol, Folpet, Foseetyl-Aluminium, Fthalide, Fuberidazol, Furalaxyd, Furmecyclox, Guazatine, Hexachlorobenzol, Hexaconazol, Hymexazol,

Imazalil, Imibenconazol, Iminoctadin, Iprobenfos (IBP), Iprodion, Isoprothiolan, Kasugamycin, Kupfer-Zubereitungen, wie: Kupferhydroxid, Kupfernaphthenat, Kupferoxychlorid, Kupfersulfat, Kupferoxid, Oxin-Kupfer und Bordeaux-Mischung,

- 5 Mancopper, Mancozeb, Maneb, Mepanipyrim, Mepronil, Metalaxyl, Metconazol, Methasulfocarb, Methfuroxam, Metiram, Metsulfovax, Myclobutanil, Nickel-dimethyldithiocarbamat, Nitrothal-isopropyl, Nuarimol, Ofurace, Oxadixyl, Oxamocarb, Oxycarboxin, Pefurazoat, Penconazol, Pencycuron, Phosdiphen, Phthalid, Pimaricin, Piperalin, 10 Polycarbamate, Polyoxin, Probenazol, Prochloraz, Procymidon, Propamocarb, Propiconazole, Propineb, Pyrazophos, Pyrifenoxy, Pyrimethanil, Pyroquilon, Quintozene (PCNB), Schwefel und Schwefel-Zubereitungen, Tebuconazol, Tecloftalam, Tecnazen, Tetraconazol, Thiabendazol, Thicyofen, 15 Thiophanat-methyl, Thiram, Tolclophos-methyl, Tolyfluanid, Triadimefon, Triadimenol, Triazoxid, Trichlamid, Tricyclazol, Tridemorph, Triflumizol, Triforin, Triticonazol, Validamycin A, Vinclozolin, Zineb, Ziram.

20 **Bakterizide:**

Bronopol, Dichlorophen, Nitrapyrin, Nickel-Dimethyldithiocarbamat, Kasugamycin, Octhilinon, Furancarbonsäure, Oxytetracyclin, Probenazol, Streptomycin, Tecloftalam, Kupfersulfat und andere Kupfer-Zubereitungen.

Insektizide / Akarizide / Nematizide:

- 25 Abamectin, AC 303 630, Acephate, Acrinathrin, Alanycarb, Aldicarb, Alpha-methrin, Amitraz, Avermectin, AZ 60541, Azadirachtin, Azinphos A, Azinphos M, Azocyclotin, Bacillus thuringiensis, Bendiocarb, Benfuracarb, Bensultap, Betacyfluthrin, Bifenthrin, BPMC, Brofenprox, Bromophos A, Bufencarb, Buprofezin, Butocarboxim, 30 Butylpyridaben, Cadusafos, Carbaryl, Carbofuran, Carbophenothion, Carbosulfan, Cartap, CGA 157 419, CGA 184699, Chloethocarb, Chlorethoxyfos, Chlorfenvinphos, Chlorfluazuron, Chlormephos, Chlorpyrifos, Chlorpyrifos M, Cis-Resmethrin, Clopythrin, Clofentezin, Cyanophos, Cycloprothrin, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cyhexatin, 35 Cypermethrin, Cyromazin.

- 5 Deltamethrin, Demeton M, Demeton S, Demeton-S-methyl, Diafenthiuron, Diazinon, Dichlofenthion, Dichlorvos, Dicliphos, Dicrotophos, Diethion, Dislubenzuron, Dimethoat, Dimethylvinphos, Dioxathion, Disulfoton, Edifenphos, Emamectin, Esfenvalerat, Ethiofencarb, Ethion, Ethofenprox, Ethoprophos, Etriphos,
- 10 Fenamiphos, Fenazaquin, Fenbutatinoxid, Fenitrothion, Fenobucarb, Fenothiocarb, Fenoxy carb, Fenpropothrin, Fenpyrad, Fenpyroxim, Fenthion, Fenvalerate, Fipronil, Fluazinam, Flucycloxuron, Flucythrinate, Flufenoxuron, Flufenprox, Fluvalinate, Fonophos, Formothion, Fosthiazat, Fubfenprox, Furathiocarb, HCH, Heptenophos, Hexaflumuron, Hexythiazox, Imidacloprid, Iprobenfos, Isazophos, Isofenphos, Isoprocarb, Isoxathion, Ivermectin, Lambda-cyhalothrin, Lufenuron, Malathion, Mecarbam, Mevinphos, Mesulfenphos, Metaldehyd, Methacrifos, Methamidophos, Methidathion, Methiocarb, Methomyl, Metolcarb, Milbemectin, Monocrotophos, Moxidectin, Naled, NC 184, NI 25, Nitencyram, Omethoat, Oxamyl, Oxydemethon M, Oxydeprofos, Parathion A, Parathion M, Permethrin, Phenthroate, Phorat, Phosalon, Phosmet, Phosphamidon, Phoxim, Pirimicarb, Pirimiphos M, Pirimiphos A, Profenofos, Promecarb, Propaphos, Propoxur, Prothiofos, Prothoat, Pyremetazine, Pyrachlophos, Pyridaphenthion, Pyrethrum, Pyridaben, Pyrimidifen, Pyriproxyfen, Quinalphos, RH 5992, Salithion, Sebufos, Silafluofen, Sulfotep, Sulprofos, Tebufenozid, Tebufenpyrad, Tebupirimiphos, Teflubenzuron, Tefluthrin, Temephos, Terbam, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Thiafenoxy, Thiodicarb, Thiofanox, Thiomethon, Thionazin, Thuringiensin, Tralomethrin, Triarathen, Triazophos, Triazuron, Trichlorfon, Triflumuron, Trimethacarb, Vamidothion, XMC, Xylorycarb, YI 5301 / 5302, Zetamethrin.
- 25 30 **Herbizide:** beispielsweise Anilide, wie z.B. Diflufenican und Propanil; Arylcabonsäuren, wie z.B. Dichlorpicolinsäure, Dicamba und Picloram; Aryloxyalkansäuren, wie z.B. 2,4 D, 2,4 DP, Fluroxypyr, MCPA, MCPP und Triclopyr; Aryloxy-phenoxy-alkansäureester, wie z.B. Diclofop-methyl, Fenoxaprop-ethyl, Fluazifop-butyl, Haloxyfop-methyl und Quizalofop-ethyl; Azinone, wie z.B. Chloridazon und Norflurazon. Carbamate, wie z.B. Chlorpropham, Desmedipham, Phenmedipham

- und Propham; Chloracetanilide, wie z.B. Alachlor, Acetochlor, Butachlor, Metazachlor, Metolachlor, Pretilachlor und Propachlor; Dinitroaniline, wie z.B. Oryzalin, Pendimethalin und Trifluralin; Diphenylether, wie z.B. Acifluorfen, Bifenox, Fluoroglycofen, Fomesafen, Halosafen, Lactofen und Oxyfluorfen;
- 5 Harnstoffe, wie z.B. Chlortoluron, Diuron, Fluometuron, Isoproturon, Linuron und Methabenzthiazuron; Hydroxylamine, wie z.B. Alloxydim, Clethodim, Cycloxydim, Sethoxydim und Tralkoxydim; Imidazolinone, wie z.B. Imazethapyr, Imazamethabenz, Imazapyr und Imazaquin; Nitrile, wie z.B. Bromoxynil, Dichlobenil und Ioxynil; Oxyacetamide, wie z.B. Mefenacet; Sulfonylharnstoffe, wie z.B. Amidosulfuron, Bensulfuron-methyl, Chlorimuron-ethyl, Chlorsulfuron, Cinosulfuron, Metsulfuron-methyl, Nicosulfuron, Primisulfuron, Pyrazosulfuron-ethyl, Thifensulfuron-methyl, Triasulfuron und Tribenuron-methyl; Thiolcarbamate, wie z.B. Butylate, Cycloate, Diallate, EPTC, Esprocarb, Molinate, Prosulfocarb, Thiobencarb und Triallate; Triazine, wie z.B. Atrazin, Cyanazin, Simazin, Simetryne, Terbutryne und Terbutylazin; Triazinone, wie z.B. Hexazinon, Metamitron und Metribuzin; Sonstige, wie z.B. Aminotriazol, Benfuresate, Bentazone, Cinmethylin, Clomazone, Clopyralid, Difenoquat, Dithiopyr, Ethofumesate, Fluorochloridone, Glufosinate, Glyphosate, Isoxaben, Pyridate, Quinchlorac, Quinmerac, Sulphosate und Tridiphane.
- 20 Der erfindungsgemäße Wirkstoff kann ferner in seinen handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit Synergisten vorliegen. Synergisten sind Verbindungen, durch die die Wirkung der Wirkstoffe gesteigert wird, ohne daß der zugesetzte Synergist selbst aktiv wirksam sein muß.
- 25 Der Wirkstoffgehalt der aus den handelsüblichen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen kann in weiten Bereichen variieren. Die Wirkstoffkonzentration der Anwendungsformen kann von 0,0000001 bis zu 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise von 0,0001 bis 1 Gew.-% betragen.
- 30 Die Anwendung geschieht in einer den Anwendungsformen angepaßten üblichen Weise.
- Bei der Anwendung gegen Hygiene- und Vorratsschädlinge zeichnet sich der Wirkstoff durch eine hervorragende Residualwirkung auf Holz und Ton sowie durch eine gute Alkalistabilität auf gekälkten Unterlagen aus.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe wirken nicht nur gegen Pflanzen-, Hygiene- und Vorratsschädlinge, sondern auch auf dem veterinärmedizinischen Sektor gegen tierische Parasiten (Ektoparasiten) wie Schildzecken, Lederzecken, Räudemilben, Laufmilben, Fliegen (stechend und leckend), parasitierende Fliegenlarven, Läuse, Haarlinge, Federlinge und Flöhe. Zu diesen Parasiten gehören:

5 Aus der Ordnung der Anoplurida z.B. *Haematopinus* spp., *Linognathus* spp., *Pediculus* spp., *Phtirus* spp., *Solenopotes* spp..

10 Aus der Ordnung der Mallophagida und den Unterordnungen Amblycerina sowie Ischnocerina z.B. *Trimenopon* spp., *Menopon* spp., *Trinoton* spp., *Bovicola* spp., *Werneckiella* spp., *Lepikentron* spp., *Damalina* spp., *Trichodectes* spp., *Felicola* spp..

15 Aus der Ordnung Diptera und den Unterordnungen Nematocerina sowie Brachycerina z.B. *Aedes* spp., *Anopheles* spp., *Culex* spp., *Simulium* spp., *Eusimulium* spp., *Phlebotomus* spp., *Lutzomyia* spp., *Culicoides* spp., *Chrysops* spp., *Hybomitra* spp., *Atylotus* spp., *Tabanus* spp., *Haematopota* spp., *Philipomyia* spp., *Braula* spp., *Musca* spp., *Hydrotaea* spp., *Stomoxys* spp., *Haematobia* spp., *Morellia* spp., *Fannia* spp., *Glossina* spp., *Calliphora* spp., *Lucilia* spp., *Chrysomyia* spp., *Wohlfahrtia* spp., *Sarcophaga* spp., *Oestrus* spp., *Hypoderma* spp., *Gasterophilus* spp., *Hippobosca* spp., *Lipoptena* spp., *Melophagus* spp..

20 Aus der Ordnung der Siphonapterida z.B. *Pulex* spp., *Ctenocephalides* spp., *Xenopsylla* spp., *Ceratophyllus* spp..

25 Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. *Cimex* spp., *Triatoma* spp., *Rhodnius* spp., *Panstrongylus* spp..

Aus der Ordnung der Blattarida z.B. *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Blattella germanica*, *Supella* spp..

30 Aus der Unterklasse der Acaria (Acarida) und den Ordnungen der Meta- sowie Mesostigmata z.B. *Argas* spp., *Ornithodoros* spp., *Otabius* spp., *Ixodes* spp., *Amblyomma* spp., *Boophilus* spp., *Dermacentor* spp., *Haemaphysalis* spp., *Hyalomma* spp., *Rhipicephalus* spp., *Dermanyssus* spp., *Raillietia* spp., *Pneumonyssus* spp., *Sternostoma* spp., *Varroa* spp..

Aus der Ordnung der Actinedida (Prostigmata) und Acaridida (Astigmata) z.B. 5
Acarapis spp., Cheyletiella spp., Ornithocheyletia spp., Myobia spp., Psorergates spp., Demodex spp., Trombicula spp., Listrophorus spp., Acarus spp., Tyrophagus spp., Caloglyphus spp., Hypodectes spp., Pterolichus spp., Psoroptes spp., Chorioptes spp., Otodectes spp., Sarcoptes spp., Notoedres spp.; Knemidocoptes spp., Cytodites spp., Laminosioptes spp..

Beispielsweise zeigen sie eine hervorragende Wirksamkeit gegen Boophilus microplus und Lucilia cuprina.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe der Formel (I) eignen sich auch zur Bekämpfung von Arthropoden, die landwirtschaftliche Nutztiere, wie z.B. Rinder, Schafe, Ziegen, Pferde, Schweine, Esel, Kamele, Büffel, Kaninchen, Hühner, Puten, Enten, Gänse, Bienen, sonstige Haustiere wie z.B. Hunde, Katzen, Stubenvögel, Aquarienfische sowie sogenannte Versuchstiere, wie z.B. Hamster, Meerschweinchen, Ratten und Mäuse befallen. Durch die Bekämpfung dieser Arthropoden sollen 10 Todesfälle und Leistungsminderungen (bei Fleisch, Milch, Wolle, Häuten, Eiern, Honig usw.) vermieden werden, so daß durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Wirkstoffe eine wirtschaftlichere und einfachere Tierhaltung möglich ist.

Die Anwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe geschieht im Veterinärsektor in bekannter Weise durch enterale Verabreichung in Form von beispielsweise Tab- 20 letten, Kapseln, Tränken, Drenchen, Granulaten, Pasten, Boli, des feed-through-Verfahrens, von Zäpfchen, durch parenterale Verabreichung, wie zum Beispiel durch Injektionen (intramuskulär, subcutan, intravenös, intraperitoneal u.a.), Implan- tate, durch nasale Applikation, durch dermale Anwendung in Form beispielsweise 25 des Tauchens oder Badens (Dippen), Sprühens (Spray), Aufgießens (Pour-on und Spot-on), des Waschens, des Einpuderns sowie mit Hilfe von wirkstoffhaltigen Formkörpern, wie Halsbändern, Ohrmarken, Schwanzmarken, Gliedmaßenbändern, Haltern, Markierungsvorrichtungen usw.

Bei der Anwendung für Vieh, Geflügel, Haustiere etc. kann man die Wirkstoffe der Formel (I) als Formulierungen (beispielsweise Pulver, Emulsionen, fließfähige 30 Mittel), die die Wirkstoffe in einer Menge von 1 bis 80 Gew.-% enthalten, direkt oder nach 100 bis 10 000-facher Verdünnung anwenden oder sie als chemisches Bad verwenden.

Außerdem wurde gefunden, daß die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) eine hohe insektizide Wirkung gegen Insekten zeigen, die technische Materialien zerstören.

5 Beispielhaft und vorzugsweise - ohne jedoch zu limitieren - seien die folgenden Insekten genannt:

Käfer wie

10 Hylotrupes bajulus, Chlorophorus pilosis, Anobium punctatum, Xestobium rufovillosum, Ptilinus pecticornis, Dendrobum pertinex, Ernobius mollis, Priobium carpini, Lyctus brunneus, Lyctus africanus, Lyctus planicollis, Lyctus linearis, Lyctus pubescens, Trogoxylon aequale, Minthes rugicollis, Xyleborus spec. Tryptodendron spec. Apate monachus, Bostrychus capucins, Heterobostrychus brunneus, Sinoxylon spec. Dinoderus minutus.

Hautflügler wie

Sirex juvencus, Urocerus gigas, Urocerus gigas taignus, Urocerus augur.

15 Termiten wie

Kalotermes flavicollis, Cryptotermes brevis, Heterotermes indicola, Reticulitermes flavipes, Reticulitermes santonensis, Reticulitermes lucifugus, Mastotermes darwiniensis, Zootermopsis nevadensis, Coptotermes formosanus.

Borstenschwänze wie

20 Lepisma saccharina.

Unter technischen Materialien sind im vorliegenden Zusammenhang nicht-lebende Materialien zu verstehen, wie vorzugsweise Kunststoffe, Klebstoffe, Leime, Papiere und Kartone, Leder, Holz und Holzverarbeitungsprodukte und Anstrichmittel.

25 Ganz besonders bevorzugt handelt es sich bei dem vor Insektenbefall zu schützenden Material um Holz und Holzverarbeitungsprodukte.

Unter Holz und Holzverarbeitungsprodukten, welche durch das erfindungsgemäße Mittel bzw. dieses enthaltende Mischungen geschützt werden kann, ist beispielhaft zu verstehen: Bauholz, Holzbalken, Eisenbahnschwellen, Brückenteile, Bootsstege, Holzfahrzeuge, Kisten, Paletten, Container, Telefonmasten, Holzverkleidungen,

Holzfenster und -türen, Sperrholz, Spanplatten, Tischlerarbeiten oder Holzprodukte, die ganz allgemein beim Hausbau oder in der Bautischlerei Verwendung finden.

5 Die Wirkstoffe können als solche, in Form von Konzentraten- oder allgemein üblichen Formulierungen wie Pulver, Granulate, Lösungen, Suspensionen, Emulsionen oder Pasten angewendet werden.

10 Die genannten Formulierungen können in an sich bekannter Weise hergestellt werden, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit mindestens einem Lösungsbzw. Verdünnungsmittel, Emulgator, Dispergier- und/oder Binde- oder Fixiermittels, Wasser-Repellent, gegebenenfalls Sikkative und UV-Stabilisatoren und gegebenenfalls Farbstoffen und Pigmenten sowie weiteren Verarbeitungshilfsmitteln.

Die zum Schutz von Holz und Holzwerkstoffen verwendeten insektiziden Mittel oder Konzentrate enthalten den erfindungsgemäßen Wirkstoff in einer Konzentration von 0,0001 bis 95 Gew.-%, insbesondere 0,001 bis 60 Gew.-%.

15 Die Menge der eingesetzten Mittel bzw. Konzentrate ist von der Art und dem Vorkommen der Insekten und von dem Medium abhängig. Die optimale Einsatzmenge kann bei der Anwendung jeweils durch Testreihen ermittelt werden. Im allgemeinen ist es jedoch ausreichend 0,0001 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,001 bis 10 Gew.-%, des Wirkstoffs, bezogen auf das zu schützende Material, einzusetzen.

20 Als Lösungs- und/oder Verdünnungsmittel dient ein organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder ein öliges oder ölartiges schwer flüchtiges organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder ein polares organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder Wasser und gegebenenfalls einen Emulgator und/oder Netzmittel.

25 Als organisch-chemische Lösungsmittel werden vorzugsweise ölige oder ölartige Lösungsmittel mit einer Verdunstungszahl über 35 und einem Flammtpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, eingesetzt. Als derartige schwerflüchtige, wasserunlösliche, ölige und ölartige Lösungsmittel werden entsprechende Mineralöle oder deren Aromatenfraktionen oder mineralölhaltige Lösungsmittelgemische, vorzugsweise Testbenzin, Petroleum und/oder Alkylbenzol verwendet.

Vorteilhaft gelangen Mineralöle mit einem Siedebereich von 170 bis 220°C, Testbenzin mit einem Siedebereich von 170 bis 220°C, Spindelöl mit einem Siedebereich von 250 bis 350°C, Petroleum bzw. Aromaten vom Siedebereich von 160 bis 280°C, Terpentinöl und dgl. zum Einsatz.

- 5 In einer bevorzugten Ausführungsform werden flüssige aliphatische Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 180 bis 210°C oder hochsiedende Gemische von aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit einem Siedebereich von 180 bis 220°C und/oder Spindeöl und/oder Monochlornaphthalin, vorzugsweise α -Monochlornaphthalin, verwendet.
- 10 Die organischen schwerflüchtigen ölichen oder ölartigen Lösungsmittel mit einer Verdunstungszahl über 35 und einem Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, können teilweise durch leicht oder mittelflüchtige organisch-chemische Lösungsmittel ersetzt werden, mit der Maßgabe, daß das Lösungsmittelgemisch ebenfalls eine Verdunstungszahl über 35 und einen Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, aufweist und daß das Insektizid-Fungizid-Gemisch in diesem Lösungsmittelgemisch löslich oder emulgierbar ist.
- 15 Nach einer bevorzugten Ausführungsform wird ein Teil des organisch-chemischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisches durch ein aliphatisches polares organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch ersetzt. Vorzugsweise gelangen Hydroxyl- und/oder Ester- und/oder Ethergruppen enthaltende aliphatische organisch-chemische Lösungsmittel wie beispielsweise Glycolether, Ester oder dgl. zur Anwendung.
- 20 Als organisch-chemische Bindemittel werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung die an sich bekannten wasserverdünnbaren und/oder in den eingesetzten organisch-chemischen Lösungsmitteln löslichen oder dispergier- bzw. emulgierbaren Kunstharze und/oder bindende trocknende Öle, insbesondere Bindemittel bestehend aus oder enthaltend ein Acrylatharz, ein Vinylharz, z.B. Polyvinylacetat, Polyesterharz, Polykondensations- oder Polyadditionsharz, Polyurethanharz, Alkydharz bzw. modifiziertes Alkydharz, Phenolharz, Kohlenwasserstoffharz wie Inden-Cumaronharz, Siliconharz, trocknende pflanzliche und/oder trocknende Öle und/oder physikalisch trocknende Bindemittel auf der Basis eines Natur- und/oder Kunstharzes verwendet.

Das als Bindemittel verwendete Kunstarz kann in Form einer Emulsion, Dispersion oder Lösung, eingesetzt werden. Als Bindemittel können auch Bitumen oder bituminöse Substanzen bis zu 10 Gew.-%, verwendet werden. Zusätzlich können an sich bekannte Farbstoffe, Pigmente, wasserabweisende Mittel, Geruchskorrigentien und Inhibitoren bzw. Korrosionsschutzmittel und dgl. eingesetzt werden.

Bevorzugt ist gemäß der Erfindung als organisch-chemische Bindemittel mindestens ein Alkydharz bzw. modifiziertes Alkydharz und/oder ein trocknendes pflanzliches Öl im Mittel oder im Konzentrat enthalten. Bevorzugt werden gemäß der Erfindung Alkydharze mit einem Ölgelhalt von mehr als 45 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 68 Gew.-%, verwendet.

Das erwähnte Bindemittel kann ganz oder teilweise durch ein Fixierungsmittel(gemisch) oder ein Weichmacher(gemisch) ersetzt werden. Diese Zusätze sollen einer Verflüchtigung der Wirkstoffe sowie einer Kristallisation bzw. Ausfällen vorbeugen. Vorzugsweise ersetzen sie 0,01 bis 30 % des Bindemittels (bezogen auf 100 % des eingesetzten Bindemittels).

Die Weichmacher stammen aus den chemischen Klassen der Phthalsäureester wie Dibutyl-, Diethyl- oder Benzylbutylphthalat, Phosphorsäureester wie Tributylphosphat, Adipinsäureester wie Di-(2-ethylhexyl)-adipat, Stearate wie Butylstearat oder Amylstearat, Oleate wie Butyloleat, Glycerinether oder höhermolekulare Glykolether, Glycerinester sowie p-Toluolsulfonsäureester.

Fixierungsmittel basieren chemisch auf Polyvinylalkylethern wie z.B. Polyvinylmethylether oder Ketonen wie Benzophenon, Ethylenbenzophenon.

Als Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel kommt insbesondere auch Wasser in Frage, gegebenenfalls in Mischung mit einem oder mehreren der oben genannten organisch-chemischen Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel, Emulgatoren und Dispergatoren.

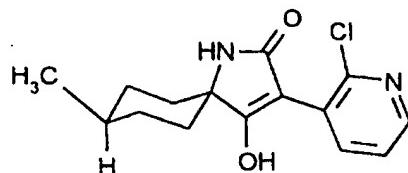
Ein besonders effektiver Holzschutz wird durch großtechnische Imprägnierverfahren, z.B. Vakuum, Doppelvakuum oder Druckverfahren, erzielt.

Die anwendungsfertigen Mittel können gegebenenfalls noch weitere Insektizide und gegebenenfalls noch ein oder mehrere Fungizide enthalten.

Als zusätzliche Zumischpartner kommen vorzugsweise die in der WO 94/29 268 genannten Insektizide und Fungizide in Frage. Die in diesem Dokument genannten Verbindungen sind ausdrücklicher Bestandteil der vorliegenden Anmeldung.

Als ganz besonders bevorzugte Zumischpartner seien Insektizide, wie Chlorpyriphos, Phoxim, Silafluofin, Alphamethrin, Cyfluthrin, Cypermethrin, Delta-methrin, Permethrin, Imidacloprid, NI-25, Flufenoxuron, Hexaflumuron und Triflumuron, sowie Fungizide wie Epoxyconazole, Hexaconazole, Azaconazole, Propiconazole, Tebuconazole, Cyproconazole, Metconazole, Imazalil, Dichlorfluanid, Tolyfluanid, 3-Iod-2-propinyl-butylcarbamid, N-Octyl-isothiazolin-3-on und 4,5-Dichlor-N-octylisothiazolin-3-on genannt.

Die Herstellung und die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe geht aus den nachfolgenden Beispielen hervor.

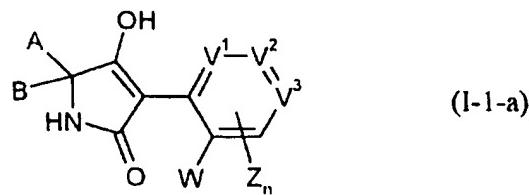
HerstellungsbeispieleBeispiel (I-B-1-a-1)

Zu 8,82 g (0,075 mol) Kalium-tert.-butylat in 30 ml DMF tropft man bei 0 bis 5 10°C 11,3 g der Verbindung gemäß Beispiel (II-B-1) in 22 ml DMF und röhrt bei Raumtemperatur. Der Reaktionsfortschritt wird mittels Dünnschichtchromatographie (DC) verfolgt. Nach beendeter Reaktion gibt man 250 ml Eiswasser zu und säuert bei 0 bis 10°C mit konzentrierter Salzsäure auf pH 2 an, saugt ab, wäscht mit Wasser, trocknet und kocht zur Reinigung mit Methyl-tert.-butylether (MTB-Ether)/n-Hexan auf. Ausbeute 7,90 g (77 % der Theorie) Fp. >220°C.

Analog zu Beispiel I-B-1-a-1 bzw. gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I-1-a) wurden folgende Verbindungen der Formel (I-1-a) erhalten:

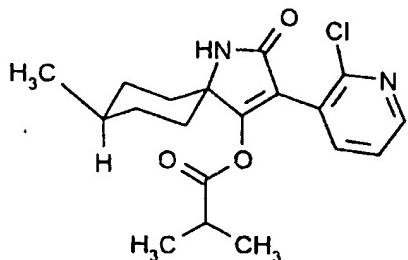
Tabelle 40

15



20

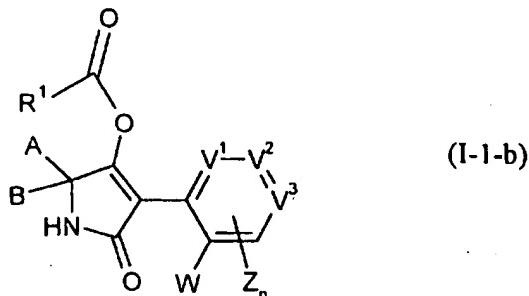
Bsp.-Nr.	V¹	V²	V³	W	Z _n	Λ	B	Isomer	Fp. °C
I-B-1-a-2	C-Cl	N	C-Cl	H	H	CH ₃	CH ₃	-	>220
I-B-1-a-3	C-Cl	N	C-Cl	H	H	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		β	>220
I-B-1-a-4	C-H	N	C-Cl	Cl	H	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		β	>220
I-B-1-a-5	C-Cl	N	C-Cl	H	H	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		β	>220

Beispiel (I-B-1-b-1)

Zu 2,34 g der Verbindung gemäß Beispiel (I-B-1-a-1) und 1,7 ml (12 mmol) Triethylamin in 50 ml wasserfreiem Essigsäureethylester tropft man bei Rückflußtemperatur 1,3 ml (0,012 mol) Isobuttersäurechlorid in 5 ml wasserfreiem Essigsäureethylester, röhrt unter Rückfluß und verfolgt den Reaktionsfortschritt mittels DC. Nach beendeter Reaktion wird eingeeengt, in Methylenechlorid aufgenommen, 2 mal mit 50 ml 0,5 N NaOH gewaschen, getrocknet und eingeeengt. Der Rückstand wird aus MTB-Ether/n-Hexan umkristallisiert.

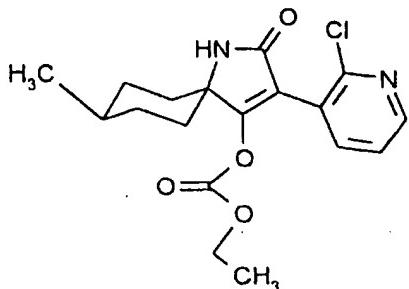
5 Ausbeute 1,5 g (51 % der Theorie), Fp. 204°C.

Analog zu Beispiel I-B-1-b-1 bzw. gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung wurden folgende Verbindungen der Formel (I-1-b) erhalten:

Tabelle 41

Bsp.-Nr.	V ¹	V ²	V ³	W	Z _n	A	B	R ¹	Iso- mer	Fp. °C
I-B-1-b-2	C-Cl	N	C-Cl	H	H	CH ₃	CH ₃	i-C ₃ H ₇	-	149
I-B-1-b-3	C-Cl	N	C-Cl	H	H	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅ -O-CH ₂	-	118
I-B-1-b-4	C-Cl	N	C-Cl	H	H	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	i-C ₃ H ₇	β	204	
I-B-1-b-5	C-Cl	N	C-Cl	H	H	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	C ₂ H ₅ -O-CH ₂	β	190	
I-B-1-b-6	C-Cl	N	C-Cl	H	H	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	4-Cl-Phenyl	β	232	
I-B-1-b-7	C-Cl	N	C-Cl	H	H	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	2-Thienyl	β	>220	

5

Beispiel (I-B-1-c-1)

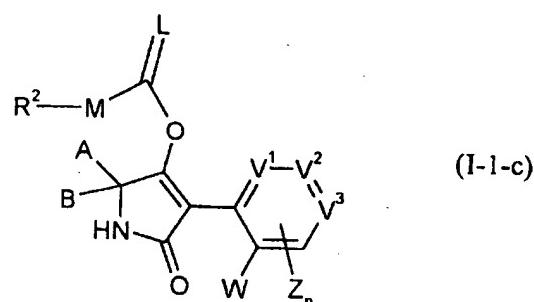
Zu 2,34 g der Verbindung gemäß Beispiel (I-B-1-a-1) und 1,2 ml (0,008 mol) Triethylamin in 50 ml wasserfreiem Methylenechlorid tropft man bei 0 bis 10°C 0,8 ml (0,008 mol) Chlorameisensäureethylester in 5 ml wasserfreiem Methylen-

chlorid. Man röhrt bei Raumtemperatur und verfolgt den Reaktionsfortschritt mittels DC. Nach beendeter Reaktion wird 2 mal mit 50 ml 0,5 N NaOH gewaschen, getrocknet, eingeengt und der Rückstand aus MTB-Ether/n-Hexan umkristallisiert. Zur weiteren Reinigung wird erneut in Essigester aufgekocht.

5 Ausbeute 1,6 g (54 % der Theorie), Fp. 208°C.

Analog zu Beispiel I-B-I-c-1 bzw. gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung wurden folgende Verbindungen der Formel (I-1-c) erhalten:

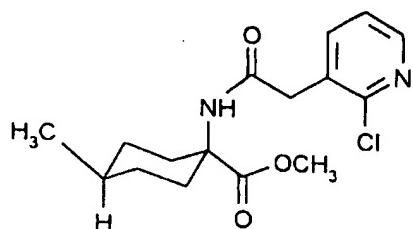
Tabelle 42



10

Bsp.-Nr.	V ¹	V ²	V ³	W	Z _n	A	B	L	M	R ²	Fp. °C	Iso- mer
I-B-I-c-2	C-Cl	N	C-Cl	H	H	CH ₃	CH ₃	O	O	C ₂ H ₅	104	-
I-B-I-c-3	C-Cl	N	C-Cl	H	H	- (CH ₂) ₂ - CHCH ₃ - (CH ₂) ₂ -		O	O	C ₂ H ₅	>220	B

Beispiel (II-B-1)



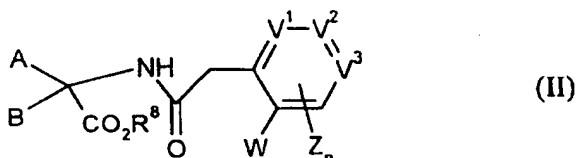
15

9,5 g cis-4-Methyl-1-amino-cyclohexancarbonsäuremethylesterhydrochlorid und 12,8 ml Triethylamin werden in 90 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran (THF) 5 Minuten gerührt. Nach Zugabe von 7,8 g 3-(2-Chlor)-pyridylessigsäure gemäß

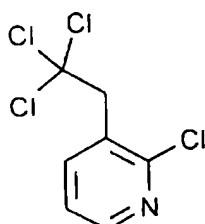
Beispiel (XXIII-B-1) wird weitere 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, dann gibt man 17,8 ml (0,127 mol) Triethylamin zu und tropft sofort 4,3 ml Phosphoroxychlorid so zu, daß die Lösung mäßig siedet. Dann wird 30 Minuten unter Rückfluß erhitzt. Man gießt in 400 ml Eiswasser, extrahiert mit Methylenchlorid, trocknet und engt ein. Der Rückstand wird durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Laufmittel Methylenchlorid/Essigsäureethylester 3:1) gereinigt.

Ausbeute 11,3 g (76 % der Theorie), Fp. 124°C.

Analog zu Beispiel II-B-1 bzw. gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung wurden folgende Verbindungen der Formel (II) erhalten:

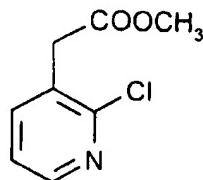
10 **Tabelle 43**

Bsp.-Nr.	V ¹	V ²	V ³	W	Z _n	A	B	R ^x	Fp. °C	Isomer
II-B-2	C-Cl	N	C-Cl	H	H	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	CH ₃	CH ₃	146	B
II-B-3	C-Cl	N	C-Cl	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	138	-
II-B-4	C-Cl	N	C-Cl	H	H	-(CH ₂) ₂ -CHOC(=O)-CH ₂ -	CH ₃	CH ₃	122	B
II-B-5	CH	N	C-Cl	Cl	H	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	CH ₃	CH ₃	136	B
II-B-6	CH	N	C-Cl	Cl	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	119	-
II-B-7	CH	N	C-Cl	Cl	H	-(CH ₂) ₂ -CHOC(=O)-CH ₂ -	CH ₃	CH ₃	137	B

20 **Beispiel (XXV-B-1)**

- Zu 50 g (0,39 mol) 3-Amino-2-chlorpyridin in 120 ml wasserfreiem Acetonitril tropft man bei Raumtemperatur innerhalb von 5 Minuten 600 g (6,05 mol) 1,1-Dichlorethylen und röhrt weitere 5 Minuten. Anschließend gibt man unter Kühlung schnell 62,9 g (0,47 mol) wasserfreies CuCl₂ zu, tropft dann bei Raumtemperatur 70,8 g iso-Pentynitrit in 240 ml Acetonitril innerhalb von 5 Minuten zu und röhrt anschließend bei Raumtemperatur bis zum Ende der Gasentwicklung. Dann gibt man auf 1600 ml eiskalte 20 %ige HCl und extrahiert mehrfach mit Methyl-tert.-butylether (MTB), wäscht die organische Phase mit 20 %iger HCl, trocknet und engt ein.
- Ausbeute 165 g. Das Rohprodukt wird ohne weitere Reinigung für die Synthese der Verbindung gemäß Beispiel (XXIV-B-1) eingesetzt.

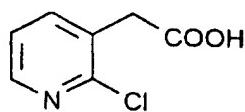
Beispiel (XXIV-B-1)



- Zu 165 g der rohen Verbindung gemäß Beispiel (XXV-B-1) in 150 ml wasserfreiem Methanol tropft man unter Kühlung 327 ml 30 %ige wäßrige NaHCO₃-Lösung. Man röhrt 5 Stunden unter Rückfluß, tropft anschließend bei Raumtemperatur 48 ml konzentrierte Schwefelsäure zu und röhrt noch 1 Stunde unter Rückfluß.

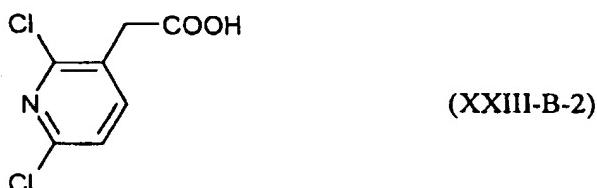
- Man entfernt überschüssiges Methanol im Vakuum, extrahiert den Rückstand mit Methylenechlorid, trocknet und engt ein. Der Rückstand wird destilliert. Ausbeute 13,1 g (18 % der Theorie), Kp.: 110-115°C bei 0,150 mbar.

Beispiel (XXIII-B-1)

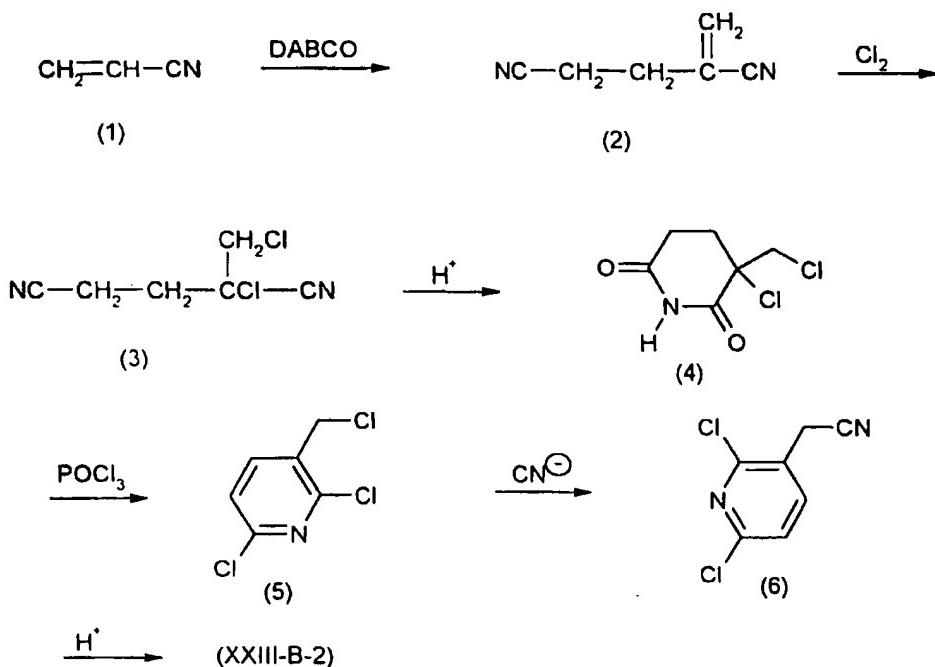


Zu 13,1 g (0,077 mol) der Verbindung gemäß Beispiel (XXIV-B-1) (90 %ig) in 133 ml wasserfreiem THF tropft man bei Raumtemperatur eine Lösung von 4 g (0,095 mol) Lithiumhydroxid (98 %ig) in 133 ml Wasser und röhrt einen Tag bei dieser Temperatur. Der Reaktionsfortschritt wird mittels DC verfolgt, gegebenenfalls wird noch mehr Lithiumhydroxid zugesetzt. Dann wird eingengt, es werden 50 ml Wasser zugegeben, man extrahiert mit MTB-Ether. Danach wird die wäßrige Phase mit 3N HCl angesäuert und nochmal mit MTB-Ether extrahiert. Die wäßrige Phase wird auf pH 4-5 gebracht. Man saugt ab und trocknet.

10 Beispiel (XXIII-B-2)



Diese Verbindung wurde nach folgendem Reaktionsschema hergestellt:



Verbindung (2)

1060 g Acrylnitril (1) und 1120 g DABCO werden 60 Stunden bei 70°C gerührt. Man läßt abkühlen, gibt 4 l Toluol und 5 l Wasser zu, wäscht die organische Phase mit 1 N HCl, trocknet und engt ein. Der Rückstand wird über einen Dünn-
5 schichter bei 0,5 mbar/150°C destilliert.

Ausbeute: 380 g, Kp. 70 bis 72°C/0,20 mbar.

Verbindung (3)

In das Gemisch von 500 g Verbindung (2), 250 g Tetrachlorkohlenstoff und 5,8 g Benzoylperoxid leitet man bei 70°C 1113 g Chlor ein. Jede Stunde gibt man weitere 5,8 g Benzoylperoxid zu. Anschließend wird eingeengt. Das Rohprodukt wird ohne weitere Reinigung in die Herstellung der Verbindung (4) eingesetzt.
10

Ausbeute: 862 g (Δ 79 % der Theorie)

Verbindung (4)

309,1 g Verbindung (3), 950 ml Essigsäure und 221,3 g 78%ige Schwefelsäure werden 2,5 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen röhrt man das Gemisch in ca. 1800 ml Eiswasser, röhrt 1,5 Stunden und saugt ab. Das Rohprodukt wird noch 2 mal mit je 3,5 l Wasser verrührt, abgesaugt, neutral gewaschen und bei 50°C getrocknet.
15

Ausbeute: 64,3 %, Fp. 131 bis 132°C.

20 Verbindung (5)

220 g Verbindung (4) werden unter einem Stickstoffdruck von 5 bar 3 Stunden mit 1,2 l POCl₃ auf 160°C erhitzt. Überschüssiges POCl₃ wird abdestilliert, der Rückstand in Eis gerührt, abgesaugt, gut mit Wasser gewaschen und bei 40°C getrocknet.

Ausbeute: 68 %, NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 4,65 (s,2H, CH₂-Cl), 7,32 (d,1H, Pyrid. 3-H), 7,83 (d,1H, Pyrid. 6-H)

Verbindung (6)

Zum Gemisch von 31 g (0,64 mol) NaCN und 1 g Aliquat 336 in 50 ml Wasser tropft man bei 60 bis 80°C langsam eine Lösung aus 106 g (0,5 mol) Verbindung (5) (94,5%ig) in 100 ml Toluol und röhrt 8 Stunden bei 80°C. Nach Zugabe von 31 g NaCN und 1 g Aliquat 336 röhrt man weitere 8 Stunden bei 80°C. Nach dem Abkühlen versetzt man mit je 100 ml Wasser und Toluol, wäscht die organische Phase 2 mal mit je 300 ml gesättigter wässriger NaCl-Lösung, trocknet, engt ein und destilliert im Hochvakuum.

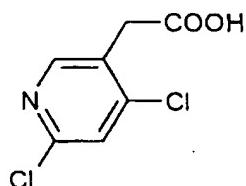
Ausbeute: 29 %, Fp. 80 bis 82°C.

Beispiel (XXIII-B-2)

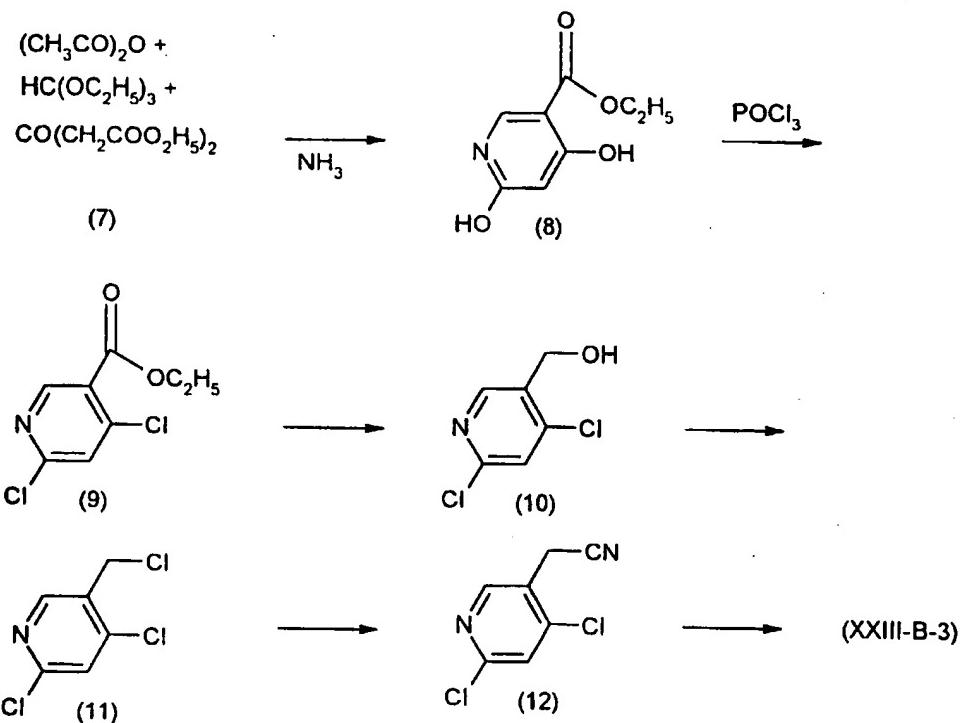
Bei 80 bis 90°C gibt man 24,2 g (0,127 mol) Verbindung (6) zu einem Gemisch von 119,3 ml konzentrierter Schwefelsäure und 141,3 ml Wasser und röhrt 2 Stunden unter Rückfluß. Nach dem Abkühlen gibt man auf 500 ml Eiswasser, saugt ab, wäscht mit Eiswasser neutral und trocknet.

Ausbeute: 74 %, Fp. 134 bis 135°C.

Beispiel (XXIII-B-3)



20 Diese Verbindung wurde nach folgendem Reaktionsschema hergestellt:



Verbindung (8)

5 249 g Acetondicarbonsäurediethylester (7), 233,4 g Acetanhydrid und 164,4 g Triethylorthoformiat werden 1 Stunde bei 140°C gerührt. Man destilliert alle bis 120°C flüchtigen Bestandteile ab und kühlt auf Raumtemperatur ab. Anschließend tropft man 450 ml 25%igen NH_3 zu und saugt den Niederschlag ab. Er wird in Wasser suspendiert. Mit konzentrierter HCl wird pH 1 eingestellt, abgesaugt und über Nacht getrocknet. Das Rohprodukt wird in 1 l Toluol aufgekocht, abgesaugt und getrocknet.

10 Ausbeute: 107,5 g (51 % der Theorie), Fp. 214°C.

Verbindung (9)

11,0 g Verbindung (8) werden in 67 ml POCl_3 7 Stunden unter Rückfluß gekocht. Überschüssiges POCl_3 wird weitgehend abdestilliert und der Rückstand auf Eis-

wasser gegossen. Durch Zugabe von Na_2CO_3 wird pH 5 eingestellt, mit Methylenchlorid extrahiert, getrocknet, eingeengt und destilliert.

Ausbeute: 8,3 g (63 % der Theorie), Kp. 83°C/0,3 mbar.

Verbindung (10)

- 5 Zu 66,02 g Verbindung (9) in 120 ml trockenem Tetrahydrofuran (THF) gibt man innerhalb von etwa 1 Stunde bei 5 bis 10°C portionsweise 8,6 g Lithiumaluminhydrid und röhrt noch 2 Stunden bei dieser Temperatur. Dann tropft man bei 5 bis 8°C 250 ml 3N HCl zu und dampft das Reaktionsgemisch zur Trockne ein. Man extrahiert mit CH_2Cl_2 , trocknet, engt ein und reinigt durch Säulenchromatographie mit dem Laufmittel Essigester/Cyclohexan 1/2.
- 10

Ausbeute: 32,9 g (61 % der Theorie) Fp. 83°C

Verbindung (11)

- 15 0,94 g Verbindung (10) werden mit 7 ml POCl_3 19 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abdestillieren des überschüssigen POCl_3 wird der Rückstand auf Eis gegeben, das Rohprodukt abgesaugt, mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet.

Ausbeute: 0,25 g (26 % der Theorie), Fp. 53°C.

Verbindung (12)

- 20 Zu 10,27 g Verbindung (11) und 0,9 g Tetrabutylammoniumsulfat in 50 ml Methylenchlorid tropft man bei Raumtemperatur 9,8 g KCN in 38 ml Wasser und röhrt über Nacht bei Raumtemperatur. Dann engt man die organische Phase ein und chromatographiert den Rückstand an Kieselgel mit dem Laufmittel Essigester/Cyclohexan 1/2.

Ausbeute: 6,0 g (63 % der Theorie), Fp. 56°C

(XXIII-B-3)

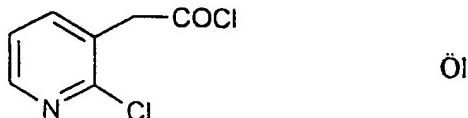
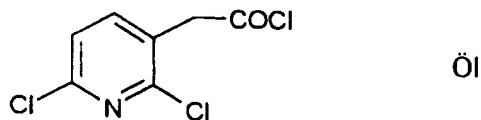
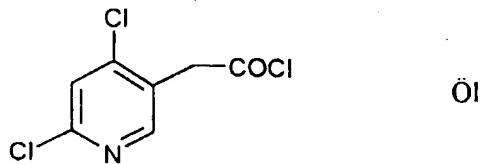
1 g Verbindung (12) wird in 4,8 ml konzentrierter Schwefelsäure und 5,7 ml Wasser 2 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen gibt man auf 20 ml Eiswasser, saugt ab, wäscht neutral und trocknet.

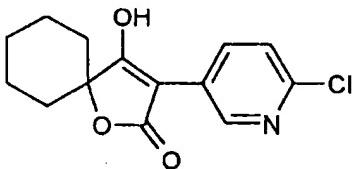
- 5 Ausbeute: 0,85 g (81 % der Theorie), Fp. 145°C.

Die Verbindungen gemäß den Beispielen (XXIII-B-1), (XXIII-B-2) und (XXIII-B-3) lassen sich auf allgemein bekannte Art z.B. auch *in situ* (s. Beispiel II-B-1) in die entsprechenden Säurechloride überführen:

Beispiel (XX-B-1)

10

Beispiel (XX-B-2)Beispiel (XX-B-3)

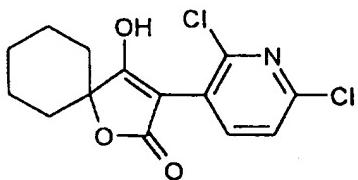
Beispiel (I-B-2-a-1)

Zu 9,8 g (0,03 mol) der Verbindung gemäß Beispiel (III-2) (73%ig) in 60 ml absolutem Dimethylformamid (DMF) gibt man bei 0 bis 5°C innerhalb von ca. 5 Minuten 3,36 g (0,03 mol) Kalium-tert.-butylat und röhrt noch 1 Stunde bei dieser Temperatur. Dann gibt man die Reaktionsmischung zu 8 ml konzentrierter HCl in 180 ml Eiswasser und röhrt 30 Minuten. Man saugt ab, wäscht mit Wasser nach und trocknet bei 40°C.

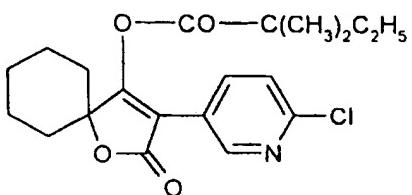
Ausbeute: 7,0 g, Fp. 241,5°C.

10 **Beispiel (I-B-2-a-2)**

Analog zu Beispiel (I-B-2-a-1) bzw. gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I-2-a) erhält man folgende Verbindung



Fp. 195 bis 198°C

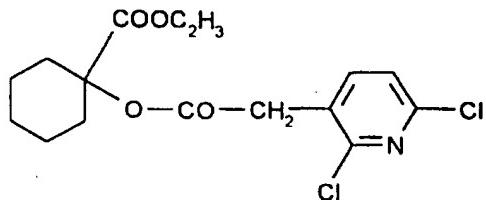
15 **Beispiel (I-B-2-b-1)**

Zu 2,24 g (0,008 mol) der Verbindung gemäß Beispiel (I-B-2-a-1) und 1,0 g (0,01 mol) Triethylamin in 30 ml Methylenchlorid tropft man bei 10 bis 15°C 1,18 g (0,0088 mol) 2,2-Dimethylbutansäurechlorid in 5 ml Methylenchlorid und führt über Nacht ohne zu kühlen. Man versetzt mit 30 ml Methylenchlorid, und wäscht nacheinander mit 50 ml Wasser, 50 ml 10%iger wässriger Natriumcarbonatlösung und 2 mal 50 ml Wasser, trocknet und engt ein. Der Rückstand wird in Petrolether verrührt, abgesaugt und getrocknet.

Ausbeute: 1,2 g, Fp. 110°C.

Beispiel (III-1)

10



5,38 g der Verbindung gemäß Beispiel (XX-B-2) und 4,13 g 1-Hydroxy-cyclohexylcarbonsäureethylester werden insgesamt 14 Stunden auf 140°C erhitzt, eingeengt und an der Ölspülung entgast.

Ausbeute: 8,3 g, Öl.

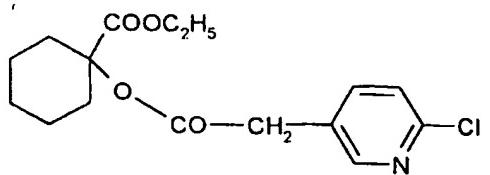
15

Das Produkt wurde ohne nähere Charakterisierung in die Verbindung gemäß Beispiel (I-B-2-a-2) überführt.

Beispiel (III-2)

Analog zu Beispiel (III-1) bzw. gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung von Verbindungen der Formel (III) erhält man die Verbindung

- 122 -



die ebenfalls ohne nähere Charakterisierung, direkt in die Verbindung gemäß Beispiel (I-B-2-a-1) überführt wurde.

Anwendungsbeispiele**Beispiel 1**

Tetranychus-Test (OP-resistant/Spritzbehandlung)

- Lösungsmittel: 3 Gewichtsteile Dimethylformamid
5 Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschten Konzentrationen.

- 10 Bohnenpflanzen (*Phaseolus vulgaris*), die stark von allen Entwicklungsstadien der gemeinen Spinnmilbe oder Bohnenspinnmilbe (*Tetranychus urticae*) befallen sind, werden mit einer Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration gespritzt.

- 15 Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Spinnmilben abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Spinnmilben abgetötet wurden.

In diesem Test hatte z.B. die Verbindung gemäß Herstellungsbeispiel (I-B-1-a-1) bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 1000 ppm eine Wirkung von 100 % nach 13 Tagen.

Beispiel 2**Nephotettix-Test**

Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid
Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

- 5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschten Konzentrationen.

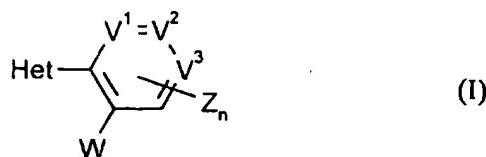
- 10 Reiskeimlinge (*Oryza sativa*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit der Grünen Reiszikade (*Nephotettix cincticeps*) besetzt, solange die Keimlinge noch feucht sind.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Zikaden abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Zikaden abgetötet wurden.

- 15 In diesem Test bewirkten z.B. die Verbindungen gemäß den Herstellungsbeispielen (I-B-1-a-1), (I-B-1-b-1) und (I-B-1-c-1) bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 0,1 % eine Abtötung von 100 % nach 6 Tagen.

Patentansprüche

1. Verbindungen der Formel (I)



in welcher

- 5 A) V¹ für Stickstoff steht und
 V² für CH oder C-Z steht und
 V³ für CY steht oder

- 10 B) V¹ für CX steht und
 V² für Stickstoff steht und
 V³ für CY steht oder

- C) V¹ für CX steht und
 V² für CH oder C-Z steht und
 V³ für Stickstoff steht

und in welcher

- 15 W für Wasserstoff, Cyano, Nitro, Halogen, Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkoxy, Alkylthio, Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Halogenalkenyl-oxy, jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Phenoxy, Phenyl-thio, Phenylalkoxy oder Phenylalkylthio steht,

- 20 X für Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkoxy, Alkyl-thio, Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Halogenalkenyl-oxy, Cyano, Ni-tro, jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Phenoxy, Phenyl-thio, Phenylalkyoxy oder Phenylalkylthio steht,

- Y für Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro steht,

Z für Halogen, Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Hydroxy, Cyano, Nitro oder jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenoxy, Phenylthio, 5- oder 6-gliedriges Hetarylxy, 5- oder 6-gliedriges Hetarylthio, Phenylalkyloxy oder Phenylalkylthio steht,
oder

5

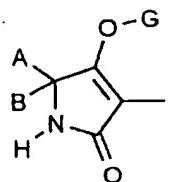
Y und Z gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, für einen gegebenenfalls substituierten und gegebenenfalls durch Heteroatome unterbrochenen Cyclus stehen, wobei in diesem Fall n für 1 steht, oder

W und Z gemeinsam mit den unmittelbar benachbarten Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen gegebenenfalls substituierten und gegebenenfalls durch Heteroatome unterbrochenen Cyclus stehen, wobei in diesem Fall n für 1 steht,

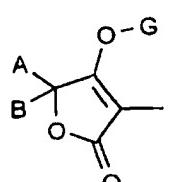
n für 0, 1 oder in den Fällen A) und C) auch für 2 steht, wobei für n = 2 die Substituenten Z gleich oder verschieden sein können,

15

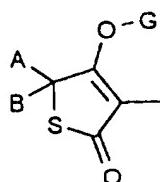
Het für eine der Gruppen



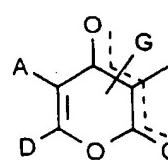
(1).



(2).

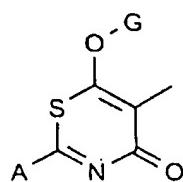


(3).



(4).

oder



(5) steht,

worin

- 5 A für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Polyalkoxyalkyl oder Alkylthioalkyl, für jeweils gesättigtes oder ungesättigtes und gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl oder Heterocyclyl oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Aryl, Arylalkyl oder Hetaryl steht,

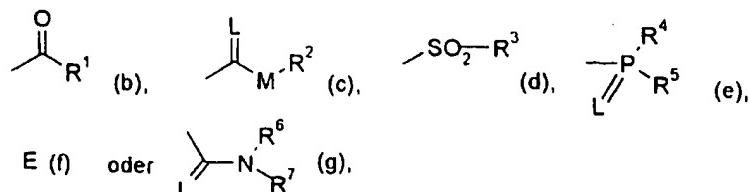
10 B für Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxyalkyl steht, oder

15 A und B gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind für einen gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls substituierten Carbocyclus oder Heterocyclus stehen,

20 D für Wasserstoff oder für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkoxyalkyl, Polyalkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, gesättigtes oder ungesättigtes Cycloalkyl, gesättigtes oder ungesättigtes Heterocyclyl, Arylalkyl, Aryl, Hetarylalkyl oder Hetaryl steht oder

A und D gemeinsam mit den Atomen an die sie gebunden sind für einen jeweils gegebenenfalls substituierten Carbocyclus oder Heterocyclus stehen,

G für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen



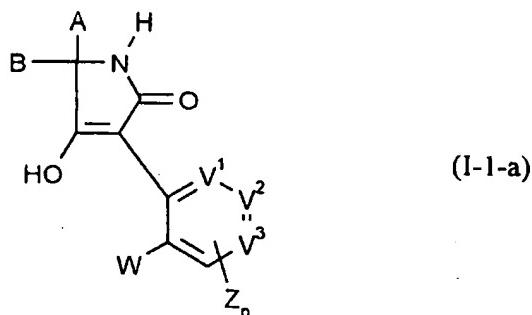
steht.

worin

- E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,
- L für Sauerstoff oder Schwefel steht,
- M für Sauerstoff oder Schwefel steht,
- 5 R¹ für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl oder Polyalkoxyalkyl oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Alkyl oder Alkoxy substituiertes Cycloalkyl oder Heterocyclyl oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Phenylalkyl, Hetaryl, Phenoxyalkyl oder Hetaryloxyalkyl steht,
- 10 R² für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl oder Polyalkoxyalkyl oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, Phenyl oder Benzyl steht,
- 15 R³, R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylamino, Dialkylamino, Alkylthio, Alkenylthio oder Cycloalkylthio oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Benzyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen,
- 20 R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Benzyl stehen, oder gemeinsam mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, einen gegebenenfalls Sauerstoff oder Schwefel enthaltenden und gegebenenfalls substituierten Cyclus bilden.
- 25

2. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man

(A) Verbindungen der Formel (I-I-a)



5

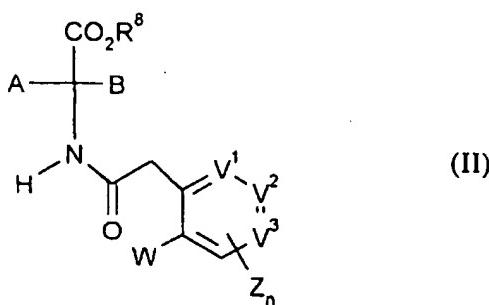
in welcher

A, B, W, V¹, V², V³, n und Z die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,

erhält, wenn man

Verbindungen der Formel (II)

10



in welcher

A, B, W, V¹, V², V³, n und Z die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,

und

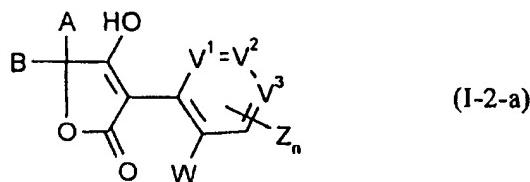
- 130 -

R^8 für Alkyl steht,

in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base intramolekular kondensiert,

(B) Verbindungen der Formel (I-2-a)

5



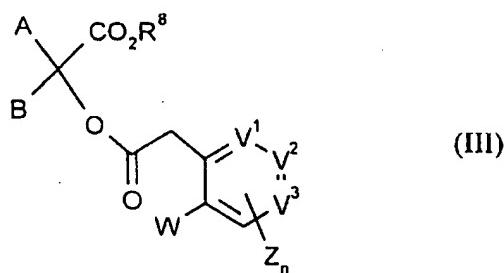
in welcher

A, B, W, V¹, V², V³, n und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

erhält, wenn man

10

Verbindungen der Formel (III)



in welcher

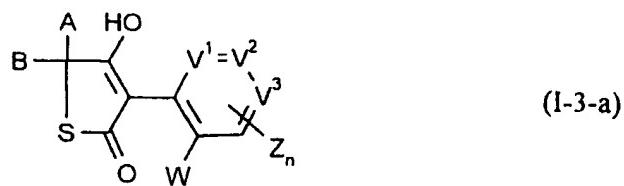
A, B, W, V¹, V², V³, n, Z und R⁸ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

15

in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base intramolekular kondensiert,

(C) Verbindungen der Formel (I-3-a)

- 131 -



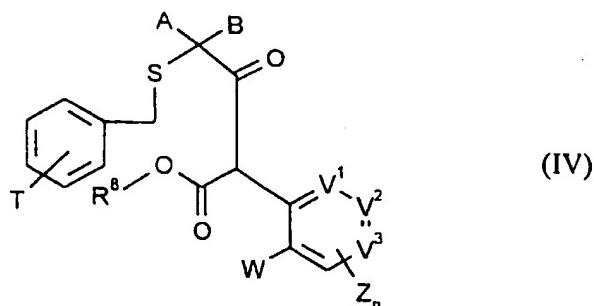
in welcher

A, B, W, V¹, V², V³, n und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

5

erhält, wenn man

Verbindungen der Formel (IV)



in welcher

10

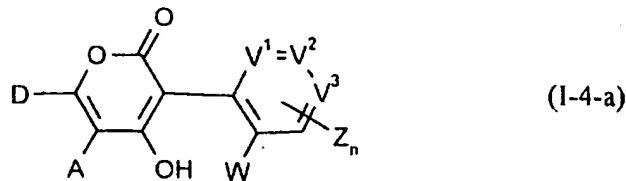
A, B, W, V¹, V², V³, n, Z und R⁸ die oben angegebenen Bedeutungen haben und

T für Wasserstoff, Halogen, Alkyl oder Alkoxy steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Säure intramolekular cyclisiert,

(D) die Verbindungen der Formel (I-4-a)

- 132 -

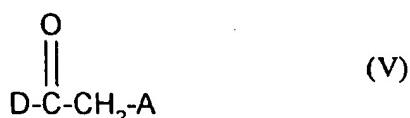


in welcher

A, D, W, V¹, V², V³, n und Z die in Anspruch I angegebenen Bedeutungen haben,

5 erhält, wenn man

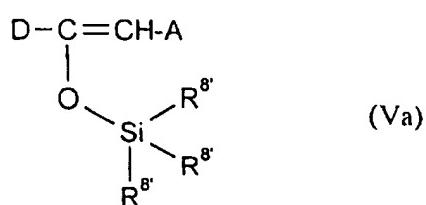
Verbindungen der Formel (V)



in welcher

A und D die oben angegebenen Bedeutungen haben,

10 oder deren Silylenolether der Formel (Va)

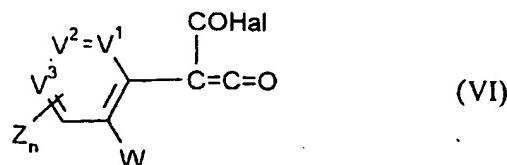


in welcher

A und D die oben genannte Bedeutung haben und

R8' für Alkyl steht.

15 mit Verbindungen der Formel (VI)



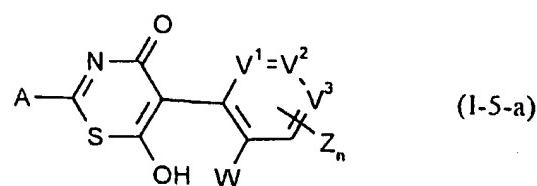
in welcher

W, V¹, V², V³, n und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und

5 Hal für Halogen steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors umsetzt,

(E) die Verbindungen der Formel (I-5-a)



10 in welcher

A, W, V¹, V², V³, n und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

erhält, wenn man Verbindungen der Formel (VII)

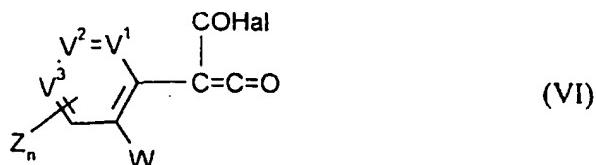


15 in welcher

A die oben angegebene Bedeutung hat,

mit Verbindungen der Formel (VI)

- 134 -



in welcher

Hal, W, V¹, V², V³, n und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

5

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors umsetzt und gegebenenfalls anschließend die so erhaltenen Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-5-a) jeweils

(F) α) mit Säurehalogeniden der Formel (VIII)

10



in welcher

R¹ die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat und

Hal für Halogen steht

oder

15 β) mit Carbonsäureanhydriden der Formel (IX)



in welcher

R¹ die oben angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt

oder

- 5 (G) mit Chlorameisensäureestern oder Chlorameisensäurethioestern der Formel (X)



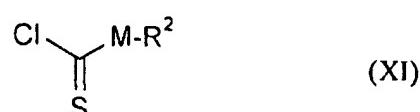
in welcher

R^2 und M die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,

10 gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt

oder

- (H) α) mit Chlormonothioameisensäureestern oder Chlordithioameisensäureestern der Formel (XI)



15 in welcher

M und R^2 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt

oder

- 20 β) mit Schwefelkohlenstoff und anschließend mit Verbindungen der Formel (XII)

$R^2\text{-Hal}$

(XII)

in welcher

 R^2 die oben angegebene Bedeutung hat und

Hal für Chlor, Brom oder Iod steht,

5 gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart einer Base umsetzt

oder

(I) mit Sulfonsäurechloriden der Formel (XIII)

 $R^3\text{-SO}_2\text{-Cl}$

(XIII)

10

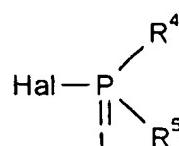
in welcher

 R^3 die in Anspruch I angegebene Bedeutung hat;

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt

oder

15 (J) mit Phosphorverbindungen der Formel (XIV)



(XIV)

in welcher

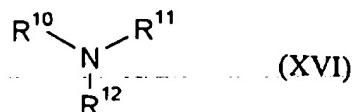
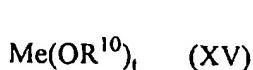
L , R^4 und R^5 die in Anspruch I angegebenen Bedeutungen haben und

Hal für Halogen steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt

oder

5 (K) mit Metallverbindungen oder Aminen der Formeln (XV) oder (XVI)



in welchen

Me für ein ein- oder zweiwertiges Metall,

t für die Zahl 1 oder 2 und

10 $\text{R}^{10}, \text{R}^{11}, \text{R}^{12}$ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Alkyl stehen,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt

oder

(L) α) mit Isocyanaten oder Isothiocyanaten der Formel (XVII)



in welcher

R^6 und L die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators umsetzt

oder

- β) mit Carbamidsäurechloriden oder Thiocarbamidsäurechloriden der Formel (XVIII)



5

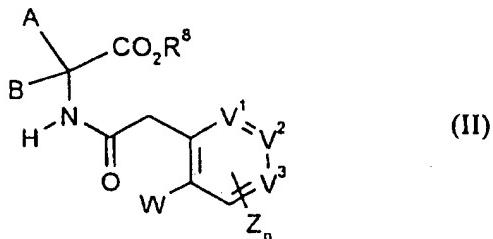
in welcher

L, R⁶ und R⁷ die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels, umsetzt.

3. Verbindungen der Formel (II)

10



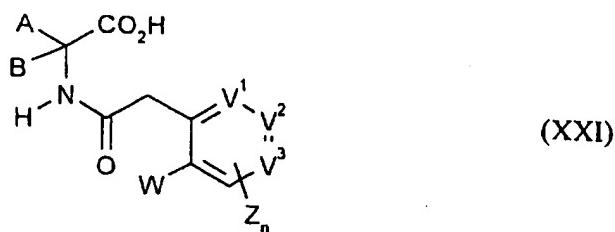
in welcher

A, B, W, X, V¹, V², V³ und n die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben und

R⁸ für Alkyl steht.

15

4. Verbindungen der Formel (XXI)

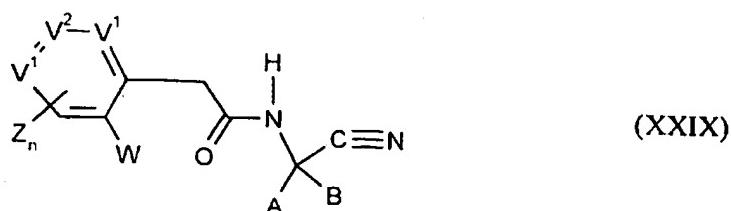


(XXI)

in welcher

A, B, W, V¹, V², V³, n und Z die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben.

5 5. Verbindungen der Formel (XXIX)

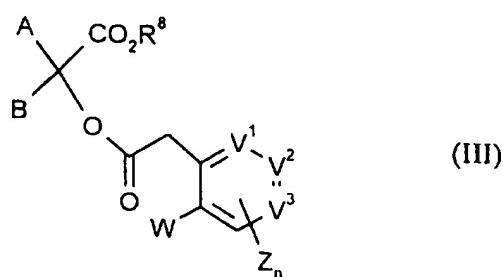


(XXIX)

in welcher

A, B, W, V¹, V², V³, n und Z die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben.

10 6. Verbindungen der Formel (III)



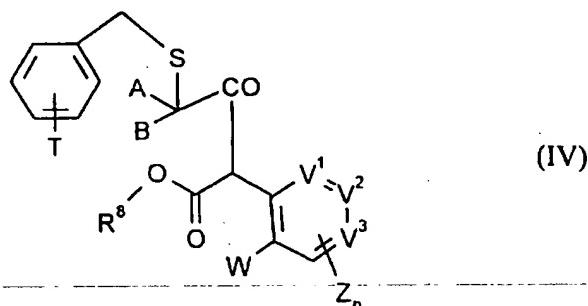
(III)

in welcher

A, B, W, V¹, V², V³, n und Z die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben und

R^8 für Alkyl steht.

7. Verbindungen der Formel (IV)

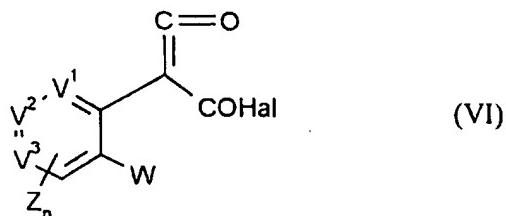


in welcher

5 A, B, W, V¹, V², V³, n und Z die in Anspruch I angegebenen Bedeutungen haben und

R^8 für Alkyl steht.

8. Verbindungen der Formel (VI)

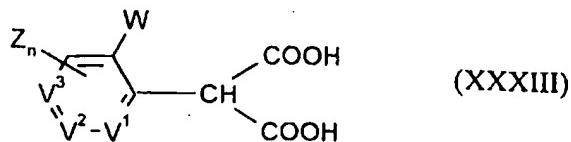


10 in welcher

W, V¹, V², V³, n und Z die in Anspruch I angegebenen Bedeutungen haben und

Hal für Chlor oder Brom steht.

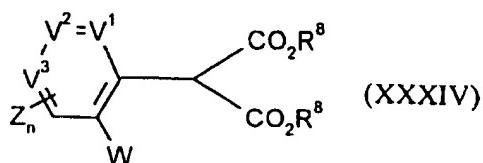
9. Verbindungen der Formel (XXXIII)



in welcher

W, V¹, V², V³, n und Z die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben.

5 10. Verbindungen der Formel (XXXIV)



in welcher

W, V¹, V², V³, n und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und

R⁸ für Alkyl steht.

- 10 11. Schädlingsbekämpfungsmittel und Herbizide, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einer Verbindung der Formel (I) gemäß Anspruch 1.
- 12. Verwendung von Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 zur Bekämpfung von Schädlingen und Unkräutern.
- 15 13. Verfahren zur Bekämpfung von Schädlingen und Unkräutern, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 auf Schädlinge bzw. Unkräutern und/oder ihren Lebensraum einwirken läßt.
- 20 14. Verfahren zur Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln und herbiziden Mitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln vermischt.

PCT

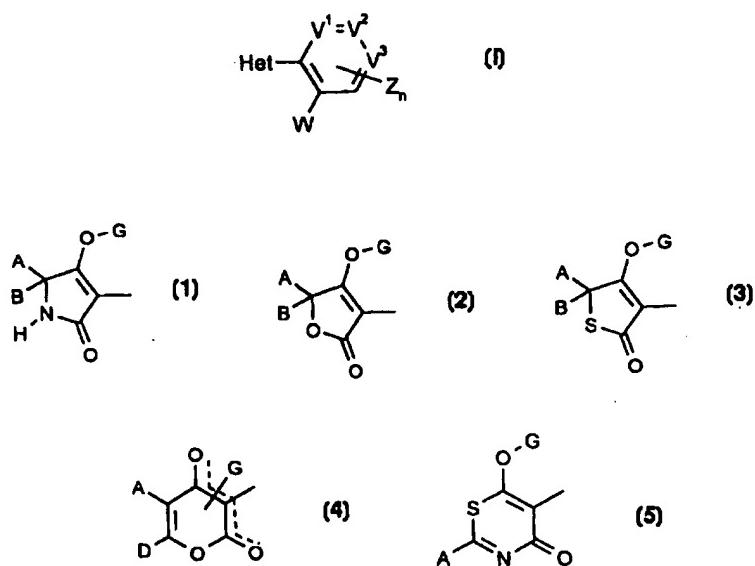
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICH NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ :	A3	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/43275
C07D 401/04, A01N 43/40, C07D 405/04, 409/04, 417/04, C07F 9/6558, C07D 213/55, 213/56, 213/57		(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 20. November 1997 (20.11.97)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/02183		[DE/DE]; Gerstenkamp 19, D-51061 Köln (DE). DAH- MEN, Peter [DE/DE]; Altebrücke strasse 63, D-41470 Neuss (DE). DOLLINGER, Markus [DE/DE]; Burscheider- strasse 154b, D-51381 Leverkusen (DE). GALLENKAMP, Bernd [DE/DE]; Paul-Ehrlich-Strasse 13, D-42113 Wupper- tal (DE).
(22) Internationales Anmeldedatum: 28. April 1997 (28.04.97)		(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGE- SELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).
(30) Prioritätsdaten: 196 18 831.8 10. Mai 1996 (10.05.96) DE 196 51 841.5 13. December 1996 (13.12.96) DE		(81) Bestimmungsstaaten: AU, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, HU, IL, JP, KR, KZ, LK, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SK, TR, UA; US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE).		
(72) Erfinder; und		Veröffentlicht
(75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): LIEB, Folker [DE/DE]; Alfred-Kubin-Strasse 1, D-51375 Leverkusen (DE). HAGEMANN, Hermann [DE/DE]; Kandinskystrasse 52, D-51375 Leverkusen (DE). WIDDIG, Arno [DE/DE]; Eifgenstrasse 8, D-51519 Odenthal (DE). RUTHER, Michael [DE/DE]; Grabenstrasse 23, D-40789 Monheim (DE). FISCHER, Reiner [DE/DE]; Nelly-Sachs-Strasse 23, D-40789 Monheim (DE). BRETSCHNEIDER, Thomas [DE/DE]; Talstrasse 29b, D-53797 Lohmar (DE). ERDELEN, Christoph [DE/DE]; Unterbücherhof 15, D-42799 Leichlingen (DE). WACHENDORFF-NEUMANN, Ulrike [DE/DE]; Oberer Markenweg 85, D-56566 Neuwied (DE). GRAFF, Alan	<i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(54) Title: NEW SUBSTITUTED PYRIDYL KETO ENOLS		(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchenberichts: 8. Januar 1998 (08.01.98)
(54) Bezeichnung: NEUE SUBSTITUIERTE PYRIDYLKETOENOLE		



(57) Abstract

The invention pertains to new pyridyl-substituted cyclic keto enols of formula (1), wherein V¹, V² or V³ is nitrogen, Het is one of the groups (1), (2), (3), (4) or (5), and A, B, G, W, Z and z are as indicated in the description. The invention also pertains to several methods and intermediates for their preparation as well as their use as pesticides and herbicides.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft neue pyridylsubstituierte cyclische Ketoenoate der Formel (I), in welcher V¹, V² oder V³ für Stickstoff steht, Het für eine der Gruppen (1), (2), (3), (4) oder (5) steht, A, B, G, W, Z und z die in der Beschreibung angegebene Bedeutung haben, mehrere Verfahren und Zwischenprodukte zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel und Herbizide.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Osterreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Versinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauritanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern'l Application No

PCT/EP 97/02183

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6	C07D401/04	A01N43/40	C07D405/04	C07D409/04	C07D417/04
	C07F9/6558	C07D213/55	C07D213/56	C07D213/57	

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C07D A01N C07F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category ^a	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 92 16510 A (CIBA GEIGY AG) 1 October 1992 See in particular page 40, table e and page 15 ---	1-3,7, 11-14
Y	US 4 678 501 A (MANNING DAVID T) 7 July 1987 see the whole document ---	1-3,7, 11-14
Y	EP 0 521 334 A (BAYER AG) 7 January 1993 cited in the application see the whole document ---	1-3,7, 11-14
Y	US 5 262 383 A (FISCHER REINER ET AL) 16 November 1993 cited in the application see the whole document ---	1-3,7, 11-14
	-/-	

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority, claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

1

Date of the actual completion of the international search

2 September 1997

Date of mailing of the international search report

19. 11. 97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Steendijk, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat'l Application No
PCT/EP 97/02183

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	HENNING H G ET AL: "Alternative routes to the synthesis of 2-furanoyl- and 2-pyrrolonyl-substituted quinolines" PHARMAZIE (PHARAT, 00317144); 88; VOL. 43 (1); PP. 45, HUMBOLDT-UNIV.; SEKT. CHEM.; BERLIN; GER. DEM. REP. (DD), XP002039515 see the whole document ---	1,2
A	MEHNERT J ET AL: "Reactions of N-alkoxycyclimonium salts. XVI. Reactions of N-methoxyquinolinium compounds with C- and ambident C-N-nucleophiles" ARCH. PHARM. (WEINHEIM, GER.) (ARPMAS, 03656233); 88; VOL. 321 (12); PP. 897-901, UNIV. KIEL; PHARM. INST.; KIEL; D-2300; FED. REP. GER. (DE), XP002039516 see the whole document ---	1,2
X	EP 0 230 266 A (ABBOTT LAB) 29 July 1987 See for example page 21, example 119 ---	3
X	EP 0 521 827 A (CIBA GEIGY AG) 7 January 1993 See for example page 77, line 4 ---	3
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 86, no. 1, 3 January 1977 Columbus, Ohio, US; abstract no. 715n, PILOTTI ET AL.: "Studies on the identification of tobacco ..." XP002039517 & Beitr. Tabakforsch., 1976, 8(6), 339-349 (RN=61192-51-6) see abstract ---	3
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 109, no. 15, 10 October 1988 Columbus, Ohio, US; abstract no. 128726c, OKAMOTO ET AL.: "A supported epoxidation catalyst for nucleophilic olefins" XP002039518 & Tetrahedron Lett., 1988, 29(9), 971-974 (RN=116218-18-9) see abstract -----	3

INTERNATIONAL SEARCH REPORTInternational application No.
PCT/EP97/02183**Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see separate sheet

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

1, 2, 11-14 (in part), 3, 7.**Remark on Protest**

The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.

No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP97/02183
--

Claims: 1, 2, 11-14 (in part), 3, 7

Claims: 1, 2, 11-14 (in part)

Claims: 4

Claims: 5

Claims: 6

Claims: 8 - 10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internat'l Application No

PCT/EP 97/02183

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9216510 A	01-10-92	AT 139768 T AU 672578 B AU 1343192 A BR 9205752 A CA 2106302 A CN 1064862 A DE 69211841 D EP 0577629 A ES 2089506 T HR 950136 A JP 6506201 T NZ 241996 A SI 9210249 A TR 25475 A US 5506193 A US 5494890 A	15-07-96 10-10-96 21-10-92 08-11-94 20-09-92 30-09-92 01-08-96 12-01-94 01-10-96 31-08-97 14-07-94 25-11-94 30-04-95 01-05-93 09-04-96 27-02-96
US 4678501 A	07-07-87	CA 1244415 A	08-11-88
EP 0521334 A	07-01-93	DE 4121365 A CA 2072280 A JP 5221971 A MX 9203644 A US 5589469 A US 5616536 A	14-01-93 29-12-92 31-08-93 01-11-93 31-12-96 01-04-97
US 5262383 A	16-11-93	DE 4216814 A AU 645701 B AU 1959992 A DE 59208263 D EP 0528156 A ES 2099770 T JP 5294953 A MX 9204006 A	21-01-93 20-01-94 21-01-93 30-04-97 24-02-93 01-06-97 09-11-93 01-07-93
EP 0230266 A	29-07-87	AU 599581 B AU 583971 B AU 6759887 A AU 638093 B AU 7028191 A	26-07-90 11-05-89 23-07-87 17-06-93 18-04-91

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internat'l Application No

PCT/EP 97/02183

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0230266 A		CA 1287445 A DK 20887 A DK 34086 A EP 0189203 A JP 62234053 A JP 62169753 A US 4837204 A	06-08-91 17-07-88 24-07-86 30-07-86 14-10-87 25-07-87 06-06-89
EP 0521827 A	07-01-93	AT 143355 T AU 660469 B AU 1937392 A CA 2072785 A CN 1068333 A CZ 280651 B DE 59207226 D ES 2093237 T IL 102354 A JP 5201945 A MX 9203899 A NO 178541 B NZ 243410 A PL 171232 B SK 206292 A	15-10-96 29-06-95 07-01-93 04-01-93 27-01-93 13-03-96 31-10-96 16-12-96 10-01-97 10-08-93 01-01-93 08-01-96 24-02-95 28-03-97 08-02-95

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Interne des Aktenzeichen

PCT/EP 97/02183

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES					
IPK 6 C07D401/04 A01N43/40 C07D405/04 C07D409/04 C07D417/04 C07F9/6558 C07D213/55 C07D213/56 C07D213/57					
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK					
B. RECHERCHIERTE GEBIETE					
Recherchiertes Mindestpräfotstoff (Klassifikationsystem und Klassifikationssymbole)					
IPK 6 C07D A01N C07F					
Recherchierte aber nicht zum Mindestpräfotstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen					
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)					
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN					
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile				Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 92 16510 A (CIBA GEIGY AG) 1.Oktober 1992 Siehe insbesondere Seite 40, Tabelle 2 und Seite 15 ---				1-3,7, 11-14
Y	US 4 678 501 A (MANNING DAVID T) 7.Juli 1987 siehe das ganze Dokument ---				1-3,7, 11-14
Y	EP 0 521 334 A (BAYER AG) 7.Januar 1993 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---				1-3,7, 11-14
Y	US 5 262 383 A (FISCHER REINER ET AL) 16.November 1993 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---				1-3,7, 11-14
	-/-				
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen			<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen: "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist					
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindenderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindenderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "-S" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist					
1	Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts		
	2.September 1997		19. 11. 97		
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016			Bevollmächtigter Bediensteter Steendijk, M		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internal	les Aktenzeichen
PCT/EP 97/02183	

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^a	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	HENNING H G ET AL: "Alternative routes to the synthesis of 2-furanoyl- and 2-pyrrolyl-substituted quinolines" PHARMAZIE (PHARAT, 00317144); 88; VOL. 43 (1); PP. 45, HUMBOLDT-UNIV.; SEKT. CHEM.; BERLIN; GER. DEM. REP. (DD), XP002039515 siehe das ganze Dokument ---	1,2
A	MEHNERT J ET AL: "Reactions of N-alkoxycyclimonium salts. XVI. Reactions of N-methoxyquinolinium compounds with C- and ambident C-N-nucleophiles" ARCH. PHARM. (WEINHEIM, GER.) (ARPMAS, 03656233); 88; VOL. 321 (12); PP. 897-901, UNIV. KIEL; PHARM. INST.; KIEL; D-2300; FED. REP. GER. (DE), XP002039516 siehe das ganze Dokument ---	1,2
X	EP 0 230 266 A (ABBOTT LAB) 29.Juli 1987 Siehe z.B. Seite 21, Example 119 ---	3
X	EP 0 521 827 A (CIBA GEIGY AG) 7.Januar 1993 Siehe z.B. Seite 77, Zeile 4 ---	3
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 86, no. 1, 3.Januar 1977 Columbus, Ohio, US; abstract no. 715n, PILOTTI ET AL.: "Studies on the identification of tobacco ..." XP002039517 & Beitr. Tabakforsch., 1976, 8(6), 339-349 (RN=61192-51-6) siehe Zusammenfassung ----	3
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 109, no. 15, 10.Oktober 1988 Columbus, Ohio, US; abstract no. 128726c, OKAMOTO ET AL.: "A supported epoxidation catalyst for nucleophilic olefins" XP002039518 & Tetrahedron Lett., 1988, 29(9), 971-974 (RN=116218-18-9) siehe Zusammenfassung -----	3

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/02183

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Feld I Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 1 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:

1. Ansprüche Nr. weil Sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich
2. Ansprüche Nr. weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich
3. Ansprüche Nr. weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.

Feld II Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

see separate sheet

1. Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche der internationalen Anmeldung.
2. Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchengebühr gerechtfertigt hätte, hat die internationale Recherchenbehörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.
3. Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche der internationalen Anmeldung, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.
4. Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt:
1,2,11-14(teilweise),3,7

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.

Die Zahlung zusätzlicher Gebühren erfolgte ohne Widerspruch.

WEITERE ANGABEN	PCT/ISA/
Ansprüche : 1,2,11-14 (teilweise),3,7	
Ansprüche : 1,2,11-14 (teilweise)	
Ansprüche : 4	
Ansprüche : 5	
Ansprüche : 6	
Ansprüche : 8 -10	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern. Klasse des Albenzeichens

PCT/EP 97/02183

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9216510 A	01-10-92	AT 139768 T AU 672578 B AU 1343192 A BR 9205752 A CA 2106302 A CN 1064862 A DE 69211841 D EP 0577629 A ES 2089506 T HR 950136 A JP 6506201 T NZ 241996 A SI 9210249 A TR 25475 A US 5506193 A US 5494890 A	15-07-96 10-10-96 21-10-92 08-11-94 20-09-92 30-09-92 01-08-96 12-01-94 01-10-96 31-08-97 14-07-94 25-11-94 30-04-95 01-05-93 09-04-96 27-02-96
US 4678501 A	07-07-87	CA 1244415 A	08-11-88
EP 0521334 A	07-01-93	DE 4121365 A CA 2072280 A JP 5221971 A MX 9203644 A US 5589469 A US 5616536 A	14-01-93 29-12-92 31-08-93 01-11-93 31-12-96 01-04-97
US 5262383 A	16-11-93	DE 4216814 A AU 645701 B AU 1959992 A DE 59208263 D EP 0528156 A ES 2099770 T JP 5294953 A MX 9204006 A	21-01-93 20-01-94 21-01-93 30-04-97 24-02-93 01-06-97 09-11-93 01-07-93
EP 0230266 A	29-07-87	AU 599581 B AU 583971 B AU 6759887 A AU 638093 B AU 7028191 A	26-07-90 11-05-89 23-07-87 17-06-93 18-04-91

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat'lles Aktenzeichen

PCT/EP 97/02183

im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0230266 A		CA 1287445 A DK 20887 A DK 34086 A EP 0189203 A JP 62234053 A JP 62169753 A US 4837204 A	06-08-91 17-07-88 24-07-86 30-07-86 14-10-87 25-07-87 06-06-89

EP 0521827 A	07-01-93	AT 143355 T AU 660469 B AU 1937392 A CA 2072785 A CN 1068333 A CZ 280651 B DE 59207226 D ES 2093237 T IL 102354 A JP 5201945 A MX 9203899 A NO 178541 B NZ 243410 A PL 171232 B SK 206292 A	15-10-96 29-06-95 07-01-93 04-01-93 27-01-93 13-03-96 31-10-96 16-12-96 10-01-97 10-08-93 01-01-93 08-01-96 24-02-95 28-03-97 08-02-95

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.